

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre

DE DOCTEUR-INGÉNIEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

par

François BLOC
Ingénieur-Chimiste ESCM

1^{ère} THÈSE

Contribution à l'étude de l'action du brome sur les graphites

2^{me} THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 12 mai 1964 devant la Commission d'Examen

MM. BARRIOL Président

DUVAL }
HÉROLD } Examineurs

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre

DE DOCTEUR-INGÉNIEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

par

François BLOC

Ingénieur-Chimiste ESCM

1^{ère} THÈSE

Contribution à l'étude de l'action du brome sur les graphites

2^{me} THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 12 mai 1964 devant la Commission d'Examen

MM. BARRIOL Président

DUVAL }
HÉROLD } Examineurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT

1 ° Assesseur : M. AUBRY

2 ° Assesseur : M. VEILLET

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION.

Professeurs honoraires : MM. CUTTON - GROZE - RAYBAUD - LAFFITTE

LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL -
L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMON - LETORT - DODE -
GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALIER -
VAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART

PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	HILLY	Géologie
DELSARTE	Analyse Supérieure	LE GOFF	Génie Chimique
ROUBAULT	Géologie	CHAPON	Chimie biologique
VEILLET	Biologie animale	HEROLD	Chimie industrielle
ECHEVIN	Botanique	SCHWARTZ	Exploit. minière
BARRIOL	Chimie théorique	GAYET	Physiologie
BIZETTE	Physique	MANGENOT	Phytopathologie
GUILLIEN	Electronique	MALAPRADE	Chimie
GIBERT	Chimie Physique	HADNI	Physique
HERVE	Calcul dif. et intég.	BONVALET	Mécanique physique
LEGRAS	Mécanique rationnelle	Mme ROIZEN	Physique
DAVID	Chimie organique	KERN	Minéralogie
BOLFA	Minéralogie	BASTICK	Chimie
NICLAUSE	Chimie	DUCHAUPOUR	Pédologie
PAIVRE	Physique appliquée	NEEL	Chimie ind. Organ.
AUBRY	Chimie minérale	GARNIER	Agronomie
DUVAL	Chimie	WEPPE	Minéralogie appliq.
COPPENS	Radiogéologie	BERNARD	Géologie appliquée
FRUHLING	Physique	CERF	M.M.P.
SUHRER	Physique expérimentale	CHAMPIER	Physique
		N.	Zoologie

MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.		Mme BASTICK	Chimie M.P.C. Epinal
VERNER	Botanique	GUDEFIN	Physique
EGNIER	Physico-chimie	HORN	Physique
ONDE	Zoologie	FRENTZ	Biologie animale
OSSE	Génie chimique	Mme HERVE	Math. (Propédeutique)
AY	Chimie biologique	AUROUZE	Géologie
OCCHI	Géologie	FELDEN	Physique MPC Epinal
UILLAUME	Psychophysiologie	MARI	Chimie I.S.I.N.
PLAN	Mécanique Physique	LAFON	Physique I.S.I.N.

Secrétaire Principal : C. CARON



A M O N M A Î T R E

Monsieur le Professeur Albert HEROLD

A M E S P A R E N T S

A M A F E M M E

AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1956 à 1958 puis de 1960 à 1962 au laboratoire de Chimie Minérale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse sous la direction de Monsieur le Professeur A. HEROLD.

Son aboutissement est l'occasion d'exprimer à mon maître mes sentiments de respectueuse et profonde reconnaissance pour l'intérêt constant et la sollicitude avec lesquels il a suivi et guidé mes recherches.

Je suis heureux d'adresser ici l'expression de ma sincère gratitude à la direction de l'E.S.C.M. et à mes anciens professeurs auxquels je suis redevable de ma formation scientifique.

Je sais gré au Commissariat à l'Energie Atomique de l'appui matériel qu'il a bien voulu apporter à cette étude. Je remercie tout particulièrement Monsieur HERING, Chef du Service de Chimie-Physique, pour le bienveillant intérêt qu'il m'a témoigné.

Que Messieurs BARRIOL et DUVAL Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire en examinant ce travail.

Enfin, je n'oublie pas les nombreux services que m'ont rendus Mademoiselle BAGOIN du C.N.R.S. et mes camarades de laboratoire.

I N T R O D U C T I O N

Les phénomènes d'insertion dans le réseau lamellaire du graphite sont sous la dépendance de sa structure et peuvent, par conséquent, fournir des renseignements sur cette dernière.

Le présent travail résume un ensemble de recherches effectuées dans cet esprit pour le compte du Commissariat à l'Energie Atomique sous contrat intitulé :
"Application des phénomènes d'insertion à l'étude de la perfection cristalline des graphites et à la détermination de leur teneur en carbone mal organisé".

Lorsque cette étude a été entreprise (1956) il existait peu de travaux dans ce domaine. En 1951, J. MAIRE (1) avait utilisé le réactif de Brodie (acide nitrique concentré + chlorate de potassium) pour distinguer entre carbones graphitables et non graphitables. Par la suite (1957) cette question a été étudiée de façon approfondie par N. PLATZER (2) qui a mis en oeuvre le potassium. En 1957 J. MAIRE et J. MERING (3) utilisaient l'insertion du brome pour suivre le phénomène de graphitisation.

Les recherches exposées ici prennent leur source dans les travaux de A. HEROLD (4) relatifs à l'insertion des alcalins et des halogènes dans le réseau du graphite.

Ces recherches avaient montré que les métaux alcalins donnent des produits de même composition avec les graphites naturels et artificiels, tandis que des différences importantes apparaissent dans le cas du brome. C'est donc ce dernier réactif qui a été choisi pour étudier les graphites nucléaires du C.E.A.

Dans la première partie de notre travail nous nous attachons à établir une classification des graphites de nature différente et à préciser les relations existant entre le phénomène d'insertion du brome et leur état d'organisation.

Hormis les mesures de susceptibilité magnétique de GOLDSMITH⁽⁵⁾ et les mesures de conductibilité électrique de UBBELHODE⁽⁶⁾ et de HENNING⁽⁷⁾ qui fournissent des données sur la nature de la liaison graphite-brome, les conséquences de la bromation des graphites sur leurs propriétés physiques ont été relativement peu étudiées. En particulier des phénomènes aussi simples que les variations dimensionnelles semblent avoir été négligées. Ce sera le rôle de la deuxième partie de combler cette lacune et de compléter par ce moyen d'investigation nos connaissances sur la structure des composés lamellaires graphite-brome.

Débordant le cadre du sujet proposé par le contrat ci-dessus mentionné nous avons jugé intéressant d'inclure dans une troisième partie des études annexes sur les complexes irréversibles graphite-brome appelés improprement "composés résiduels".

Signalons, enfin, que les conditions dans lesquelles elles ont été entreprises ont imprimé à nos recherches un caractère partiellement technologique qui, à notre sens, rentre dans le cadre d'une thèse d'ingénieur-docteur.

Tous les résultats obtenus ne figurent pas dans le présent travail. Nous n'avons conservé que ceux qui présentaient un intérêt pour la connaissance générale des graphites.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE Ier

Généralités sur les échantillons de graphite étudiés

A - Provenance - Préparation

Aux graphites pour usages nucléaires en blocs, fournis par le C.E.A. se sont ajoutés un certain nombre d'échantillons étudiés à titre comparatif.

Leurs caractéristiques figurent au tableau 1 ci-dessous. La plupart sont de pureté nucléaire, le taux de cendres n'a été précisé que pour les graphites naturels n'ayant pas subi une purification spéciale.

Ils ont été classés en trois catégories :

- 1)- Graphites naturels et apparentés : échantillons mous onctueux, facilement pastillables. Il s'agit soit de graphites naturels bruts (Ceylan brillant et terne, Madagascar) soit de graphites naturels purifiés (Ceylan G.N.E.C., Wirtz, CD 3208) soit de graphite obtenu par décomposition de carbure (graphite de carbure de silicium)
- 2)- Graphites artificiels pour usages nucléaires : Les graphites industriels sont préparés suivant le classique procédé Acheson. Rappelons brièvement en quoi il consiste.

Dans une première phase on met en forme le mélange des matières premières qui sont essentiellement du coke de pétrole et du brai, résidu de la distillation du goudron de houille.

Dans une deuxième phase qui est la phase de "cuisson" on porte le mélange progressivement jusqu'à 800°. Le brai se transforme alors en carbone liant entre eux les grains de coke.

Enfin, au cours de la troisième phase, la "graphitisation" est réalisée par chauffage au four électrique jusqu'à 2400° - 2800°C.

La préparation industrielle des graphites pour réacteurs nucléaires que nous a fournis le C.E.A. ne diffère pas fondamentalement de celle que nous venons d'indiquer. Signalons en outre, que ces produits subissent une "imprégnation" avec du brai entre la cuisson et la graphitisation pour augmenter leur densité et que les matières premières les constituant sont généralement les suivantes :

Carbon Black Thermax
Coke de pétrole Lockport Granville
Coke de brai NK
Coke A

3)- Produits Divers tels que le graphite de diamant obtenu par chauffage de diamant vers 2000° au four à résistance de carbone et les constituants des graphites artificiels graphités isolément à 2800° dans un four à résistance de graphite.

TABLEAU I

Liste des échantillons de graphite étudiés

GRAPHITES	Etat Physique	Taux de Cendres %	Observations
<u>Naturels et apparentés</u>			
(1) Ceylan brillant	morceaux	0,1	
(1) " terne	"	0,5	
(2) " G.N.E.C.	poudre	pureté nucléaire	purifié à 3000° dans le chlore
(1) Madagascar	poudre	0,15	
(4) Wirtz	morceaux	pureté nucléaire	purifié à Chedde par traitement à 2800°
(3) Carborundum	poudre	"	
(4) CD 3208	poudre	"	En proven.de la Nal Carbon C°. Pour usa- ges spectroscopiques Un peu moins bien cristallisé que les naturels.
<u>Artificiels</u>			
(4) Zoé	morceaux	0,04%	utilisé dans la pile Zoé
" CD 10 209	"	pureté nucléaire	
" " 20 775	"	"	
" " 8 204	"	"	
" " 8 198	"	"	
" " 8 183	"	"	
" " 8 193	"	"	
" " 8 195	"	"	
" " 8 183	"	"	
" Op 454			
(2) G.N.E.C. N°1,2,3	poudre	"	purifié jusqu'à 3000° dans le chlore
(4) 3247 1 et 2	morceaux		électrodes pour spectroscopie

B - Données radiocristallographiques

Grâce aux rayons X les travaux de Warren (8,9,10) Franklin (11,12) Maire et Mering (3,13) ont précisé la structure des carbones au cours du processus de graphitisation.

Rappelons que le graphite "parfait" terme extrême de la transformation est constitué par un empilement ordonné de feuillets plans carbonés de symétrie hexagonale et équidistants de 3,35 Å. Il existe 2 variétés de graphite qui se différencient par le sens des translations (égales en grandeur et en direction à la liaison C-C) que subissent dans leur empilement les feuillets les uns par rapport aux autres. Dans la forme hexagonale les translations se succèdent alternativement en sens opposé tandis que dans la forme rhomboédrique l'empilement se fait avec la répétition de translations de même sens.

Dans un carbone non graphité les couches semblables à celles du graphite forment un empilement non ordonné dit "turbostratique" (9) où elles ne sont pas rigoureusement équidistantes, la distance élémentaire fluctuant autour de la moyenne 3,44 Å (14).

Entre ces deux cas extrêmes il existe toute une série de produits plus ou moins graphités et qu'on peut caractériser par leur "degré de graphitisation" défini primitivement par la probabilité P_1 pour deux couches atomiques voisines d'être ordonnées (11,12) mais cette définition est insuffisante dans la mesure où elle ne tient pas compte des modifications de l'état des couches (3).

Dès lors, le taux de graphitisation g est la fraction des couches carbonées ayant subi la transformation de graphitisation, c'est-à-dire celles dont l'écartement ou "épaisseur graphitique" atteint 3,35 Å.

Pour un graphite donné, connaissant l'écartement apparent de ses feuillets d on peut calculer g à l'aide du rapport suivant :

$$g = \frac{3,44 - d}{3,44 - 3,35} \quad (1)$$

P_1 est évidemment fraction de g et lui est relié par la formule

$$P_1 = g^2 \quad (2)$$

Allant plus loin J. MAIRE et J. MERING (3,13) identifient g à la fraction de surface élémentaire ayant subi la transformation de graphitisation.

Nous avons fait figurer dans le tableau ci-dessous les taux de graphitisation de divers échantillons précités. Ils ont été déterminés de la manière suivante : utilisant un diffractomètre à compteur, nous avons soumis les différents graphites au rayonnement K (α) du cobalt. 2 des diagrammes obtenus sont reproduits ci-contre et sont relatifs au graphite naturel de Madagascar et au Carbon black : pour le premier très bien cristallisé le paramètre c peut être déterminé à partir de la raie 006, pour le second, mal organisé, il faut utiliser la raie 004.

Ces diagrammes nous ont permis d'accéder aux paramètres a et c (on a utilisé comme étalon interne le chlorure de sodium) et par suite aux valeurs de la distance carbone-carbone et de l'écartement d des feuillets carbonés pour chaque graphite car :

$$\begin{aligned} a &= \text{distance carbone-carbone} \times \sqrt{3} \\ c &= 2 \times d \end{aligned}$$

d'après la relation (1) g est dès lors connu. Comme on le voit (tableau 2) les taux de graphitisation obtenus s'étalent entre 100 % (pour les graphites naturels) et 90 % valeur commune à presque tous les échantillons étudiés.

REMARQUE

Les échantillons figurant au tableau 1 ont été mis en oeuvre au fur et à mesure de leur livraison. Il en résulte que les diverses mesures n'ont pu être effectuées que sur certains d'entre eux.

TABLEAU 2

Données radiocristallographiques

<u>GRAPHITES</u>	Distance C-C en Å (raie 110)	Écartement des plans en Å		Taux de Graphitisation %
		raie 006	raie 004	
<u>Naturels et apparentés</u>				
Ceylan terne	1,418	3,351	3,351	97,8
Ceylan G.N.E.C.	1,417	3,354	3,354	94,5
Madagascar	1,418	3,349	3,349	100,-
Wirtz	1,417	3,349	3,349	100,-
Carborundum	1,418	3,352		96,7
CD 3208	1,419	3,354	3,354	94,5
<u>Artificiels</u>				
CD 10 209	1,419	3,358		90,1
" 10 775	1,418	3,355		93,4
" 8 204	1,418	3,354		94,5
" 8 198	1,419	3,358		90,1
" 8 193	1,419	3,357		91,2
" 8 188 (X)	(1,417	(3,358		(90,1
(Z)	(1,417	(3,358		(90,1
Op 454	1,419	3,357		91,2
G.N.E.C.	1,418	3,358		90,1
3247 - 1	1,419	×	3,396	48,3
<u>Divers</u>				
Coke de brai NK	1,419	3,358		90,1
Coke A	1,418	3,358		90,1
Carbon Black	1,417	×	3,382	63,7

× Pour 2 des échantillons la raie 006 est inutilisable à cause de sa largeur. Il a donc fallu prendre la 004. Cette dernière a été aussi employée pour quelques autres échantillons à titre de vérification.

CHAPITRE II

Bromation de divers échantillons de graphite : généralités, appareillage, reproductibilité des cycles.

A - Rappel concernant la sorption et la désorption isobares du brome par le graphite.

Comme il l'avait déjà utilisé dans le cas du potassium HEROLD (4) a étendu le principe de la "paroi froide" à l'étude du système graphite-brome. Le graphite au préalable saturé de brome est chauffé à des températures t_2 croissantes dans une ampoule connectée à un réservoir de brome maintenu à une température t_1 constante et inférieure à t_2 , l'ensemble étant purgé d'air.

Ainsi pour chaque valeur de la différence $t_2 - t_1$ portée en abscisse sur le diagramme ci-contre le brome en excès vient se condenser dans le réservoir et déterminer la teneur

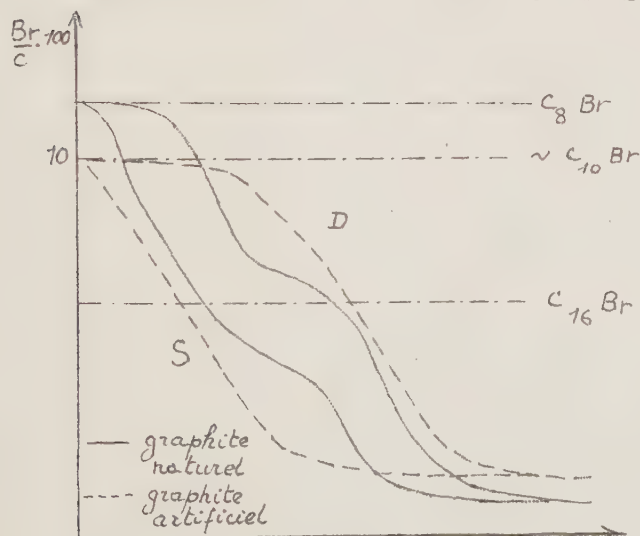


Fig 2

en halogène du complexe correspondant exprimée en nombre d'atomes de brome pour 100 atomes de carbone. La courbe D obtenue est la courbe de désorption. Celle-ci comporte deux paliers horizontaux : un palier supérieur correspondant au composé saturé $C_8\text{Br}$ et un long palier inférieur correspondant à un "composé résiduel" très stable, ne perdant du brome qu'à très haute température.

Les autres systèmes dont les concentrations en brome sont comprises entre celles du composé saturé et du composé résiduel sont appelés "composés lamellaires".

La courbe de sorption S, obtenue en refroidissant ensuite progressivement le composé résiduel, ne se confond pas avec la courbe D, et détermine avec cette dernière une surface d'hystérèse. L'ensemble des courbes D et S est appelé "cycle de bromation".

REMARQUES :

Sur la figure 2 où sont reportés le cycle du graphite naturel de Ceylan brillant et celui du graphite artificiel Acheson on peut constater que :

- d'une part, les courbes D et S comportent pour le graphite naturel deux points d'inflexion correspondant grossièrement à un composé de formule $C_{16}Br$ signalé par HEROLD (4)
- d'autre part, les titres moyens du composé saturé relatifs au graphite naturel et au graphite artificiel sont nettement différents.

B - But de cette étude

Ainsi que nous venons de le voir les cycles du graphite naturel et du graphite artificiel sont nettement dissemblables. Les phénomènes d'insertion étant sous la dépendance de la structure des graphites nous pensons alors que le tracé et l'analyse systématiques des cycles de bromation que nous nous proposons de réaliser ici devrait nous permettre d'établir, pour un certain nombre d'échantillons, une hiérarchie liée à leur état d'organisation cristalline.

C - Méthodes et appareillage

Nous avons utilisé successivement deux procédés :

- a) un procédé discontinu,
- b) un procédé continu

a)- Procédé discontinu

Il permet des évaluations très précises, mais nécessite une mise en oeuvre assez longue. Aussi, ne l'avons-nous employé que pour la détermination du palier supérieur de certains cycles de bromation ou du taux de

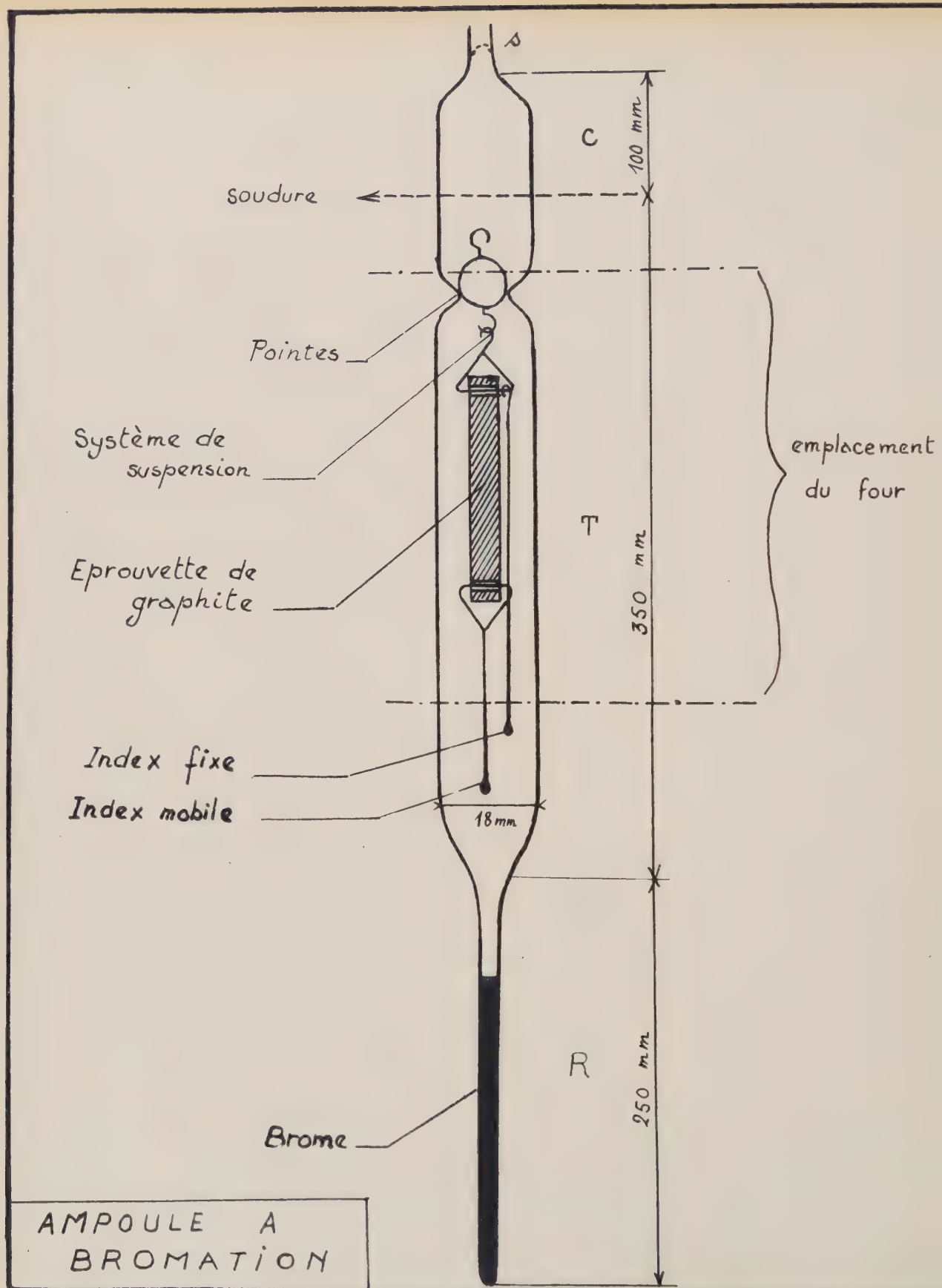


Fig 3

brome de certains composés saturés. Il consiste, selon la méthode de Hérold (4) en la mise en équilibre de brome KP et du graphite dans un tube à deux boules, purgé d'air à la trompe à eau. Le palier supérieur s'étendant sur un intervalle de température assez restreint, la différence de températures $t_2 - t_1$ créée entre les deux boules doit être nécessairement faible ; nous l'avons choisie de façon un peu arbitraire : égale à 3° . C'est ainsi que nous avons employé le thermostat différentiel à circulation d'eau que Hérold avait mis au point pour l'étude de l'action du chlore sur le graphite (4).

Le tube est plongé dans le thermostat après que le graphite ait été saturé à température ambiante. L'état d'équilibre est atteint au bout de 24 à 48 heures lorsque le brome en excès, retenu par adsorption, a distillé dans la boule froide. On scelle ensuite la boule à graphite. Par pesée et après corrections on détermine la teneur en brome du composé avec une précision de l'ordre de 0,5 %.

Cette méthode valable seulement pour la détermination fine de quelques points particuliers ne peut convenir pour l'établissement des cycles complets de bromation. Dans ce cas on est obligé d'utiliser un procédé continu.

b)- Procédé continu

1)- Principe : Nous avons conservé ici le principe dit de la "paroi froide" en établissant une différence de température entre le graphite et le brome. Les quantités de brome absorbées ou désorbées par le graphite sont déterminées par la lecture de la hauteur de l'halogène contenu dans un tube calibré.

2)- Appareillage : Il comprend une ampoule scellée en pyrex et un dispositif de thermostatisation.

- L'ampoule (Fig.3) - Sa partie inférieure R est faite d'un tube en pyrex calibré, destiné à contenir le brome liquide. Sa partie centrale T, plus large (18 mm environ) contient le graphite. Lorsqu'il s'agit d'échantillons en poivre ils sont pastillés

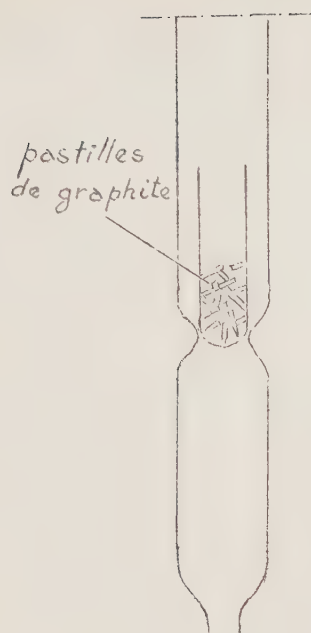


Fig 4

et disposés dans un petit tube de pyrex reposant sur des pointes (Fig.4). Lorsqu'il s'agit d'échantillons en morceaux (éprouvettes de 7 mm de diamètre et 100 mm de long) on utilise un système de suspension en verre qui permet la mesure de l'allongement du graphite sous l'action du brome, effectuée grâce à deux index de visée et décrite plus loin.

Après introduction du graphite l'ampoule est fermée à sa partie supérieure par soudure d'un capuchon C muni d'un ajustage vertical permettant d'y faire le vide.

Dispositif de thermostation

La source chaude - Nous avons adopté un four électrique constitué par un bloc parallélépipédique droit (300 x 235 x 75 mm) d'aluminium coulé dans lequel sont réservés, suivant la plus grande dimension, 4 espaces tubulaires de 22 mm de diamètre servant de logement pour les ampoules. Le chauffage est assuré par l'enroulement d'un ruban RNC de 122 ohms, l'ensemble étant moyennement calorifugé par du cordon et de la toile d'amiante. Il est maintenu à une température t_2 constante à 0°5 près grâce à un régulateur de température de la Pyrométrie Industrielle dont l'élément sensible, placé dans l'enroulement, est un couple thermo-électrique chromel-alumel ou une résistance de platine.

Ce four présente les avantages suivants :

- les oscillations de température sont pratiquement nulles vu la grande inertie thermique du bloc d'aluminium vis-à-vis de la résistance,
- le gradient de température suivant la hauteur est très faible,
- plusieurs ampoules peuvent être traitées en même temps dans les mêmes conditions.

La source froide - C'est une cuve à faces parallèles en verre dans laquelle circule un courant d'eau de la conduite. Nous pouvons ainsi maintenir une température voisine de 12° .

3)- Mise en oeuvre - Ayant rempli le réservoir de brome et placé le graphite, on soude le capuchon C. On purge l'ampoule de son air à la trompe à eau, on la scelle en s, puis on l'abandonne 72 heures à la température ambiante afin que le graphite se sature presque totalement en brome. On constate à ce moment que le vide régnant dans l'ampoule n'est plus suffisant, le brome expulsant de certains graphites artificiels une quantité non négligeable de gaz occlus. On ouvre, on purge et on scelle à nouveau l'ampoule que l'on abandonne une deuxième fois à la température ambiante pendant quatre jours environ, afin de former le composé saturé.

Quatre ampoules étant ainsi préparées on les place dans le four de manière que l'échantillon de graphite soit situé à mi-hauteur, on les cale en haut et en bas à l'aide de joints en amiante. L'ensemble est alors placé au-dessus de la cuve à eau, les réservoirs à brome y étant immergés. Les différences de températures $t_2 - t_1$ entre la source chaude et la source froide sont repérées pour chaque ampoule à l'aide de couples thermo-électriques chromel-alumel à deux soudures dont l'une est placée dans le four à hauteur du graphite l'autre plongeant dans l'eau.

On étudie ainsi simultanément huit échantillons de graphite grâce à l'emploi de deux fours montés en parallèle.

4)- Mesures - Il s'agit de déterminer le "taux de brome b" en fonction de la différence de température $t_2 - t_1$. Ceci est réalisé comme suit : opérant d'abord par débromation on chauffe progressivement le graphite qui vient d'être saturé. Pour chaque valeur de $t_2 - t_1$ fixée, on attend que le niveau du brome se stabilise dans le tube calibré ce qui exige en moyenne trois jours. On lit la hauteur du

brome dans le réservoir à l'aide d'un cathétomètre. De la même manière, bien que les équilibres^(*) soient sensiblement plus longs, on obtiendra la courbe de bromation en diminuant progressivement t_2 après avoir obtenu le composé résiduel (palier inférieur) pour la plus grande valeur de $t_2 - t_1$. Soit h_0 la hauteur de brome correspondant au taux de brome résiduel R déterminé par pesée après ouverture de l'ampoule à la fin des mesures. Elle permet de calculer les valeurs de b pour chaque mesure de h . En effet,

$$b = l + R \quad \text{où } l \text{ est la quantité de brome lamellaire}$$

chaque terme étant exprimé en nombre
d'atomes de brome ramenés à 100 atomes
de carbone.

or

$$l = \frac{(h_0 - h) v \times d}{80} \times \frac{12}{p} \times 100$$

expression dans laquelle v est le volume moyen par centimètre du réservoir à brome

d la densité du brome à 12°

p le poids de graphite engagé

d'où

$$b = 15 \times \frac{(h_0 - h) v \times d}{p} + R$$

Sensibilité des mesures. - Un rapide calcul montre que b est déterminé à 0,7% près du poids de graphite. C'est l'évaluation de la quantité de brome lamellaire l qui conditionne la sensibilité des mesures et en particulier les sources principales d'erreur proviennent des lectures des hauteurs de brome et de l'étalonnage de v réalisé à l'aide de quantités connues de mercure.

(*) C'est pour une raison de simplification de terminologie que ce mot est employé car il ne peut s'agir ici d'un équilibre vrai, thermodynamiquement défini.

D - R E S U L T A T S

Nos mesures dont les résultats se traduisent par des diagrammes concernent deux séries d'échantillons de graphite. Ceux-ci étant très nombreux et l'allure générale des cycles étant analogue pour tous, il nous a paru superflu de joindre à ce texte tous les diagrammes. Nous nous sommes contentés d'en faire figurer seulement quelques-uns et d'extraire des autres les caractéristiques essentielles que nous avons rassemblées dans des tableaux numériques.

1ère série - Elle nous a permis de déterminer l'influence de l'état physique du brome et de fixer les conditions de reproductibilité des cycles. Elle comprend les graphites suivants :

- Acheson
- CD 8I84
- CD 8I88
- CD 8I94
- CD 8I96
- Op 454

Tous ces échantillons ont été taillés dans des barres suivant une direction absolument arbitraire.

Influence de l'état physique du brome

Nous avons vu (C-b) 3) qu'avant de procéder à l'examen d'une ampoule il était parfois nécessaire d'y parfaire le vide, la saturation du graphite par la vapeur de brome ayant libéré des gaz occlus.

Cette opération étant longue nous avons pensé l'abrégé en saturant presque instantanément le graphite par trempage dans le brome liquide à la pression atmosphérique, puis en purgeant alors l'ampoule. Cette action du brome liquide est brutale : certains graphites se fendillent, se craquellent, se boursouflent ou se courbent.

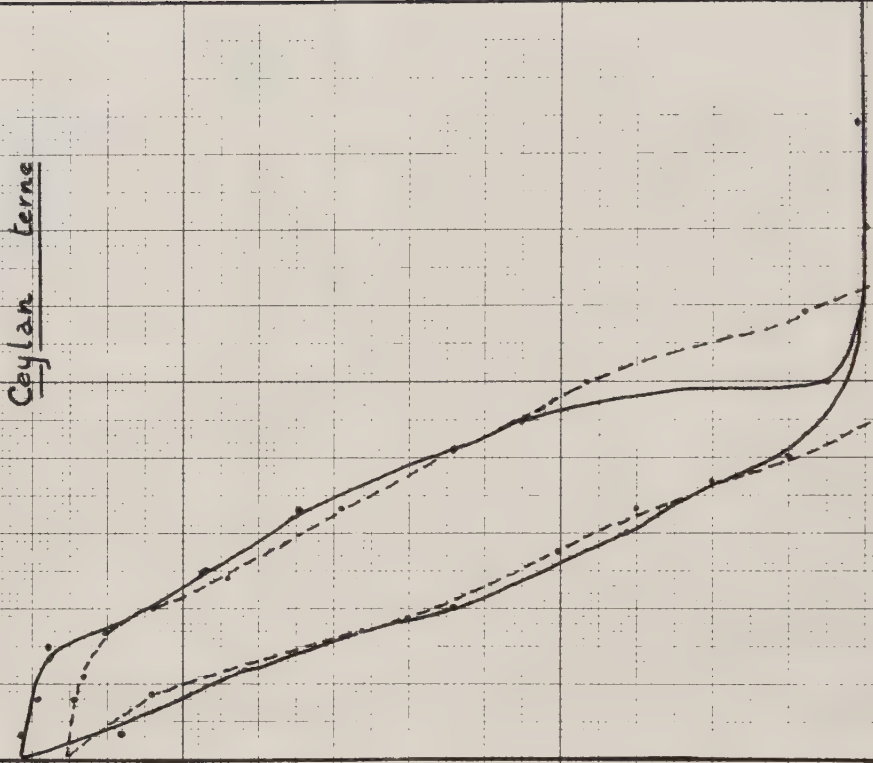
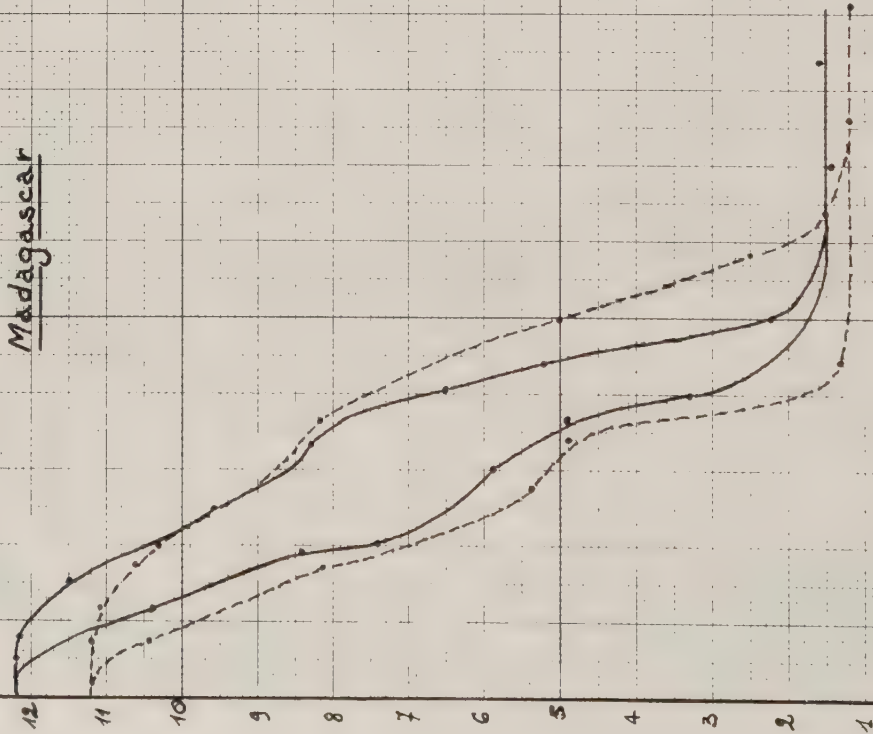
COURBES N° II

INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DU BROME
(graphites naturels)

— liquide
- - - vapeur

Madagascar

Ceylan terne



INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DU BROME - REPRODUCTIBILITÉ
(graphites artificiels)

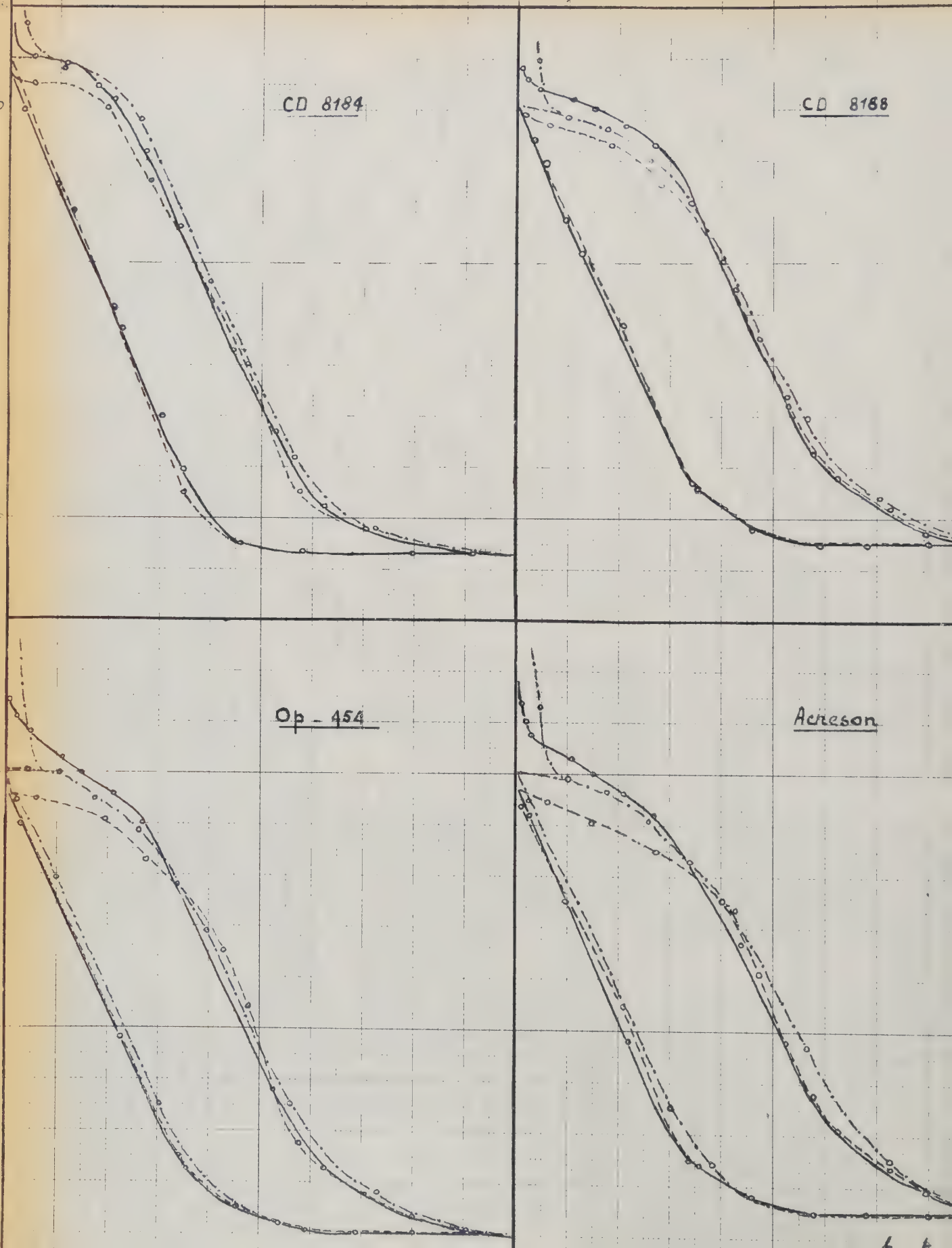
1^{er} parcours
2^e parcours
3^e parcours

CD 8184

CD 8188

Op - 454

Acheson



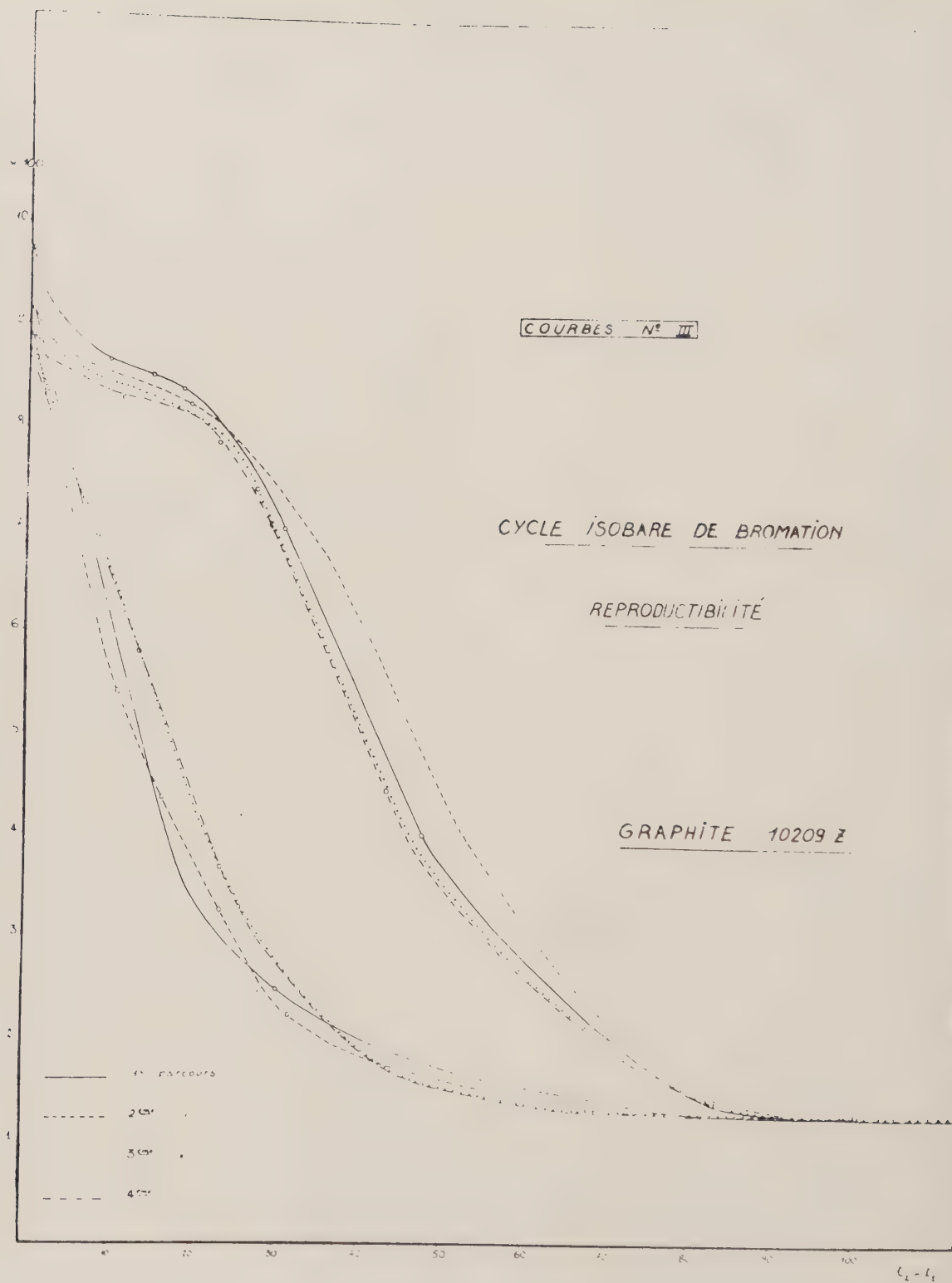
Lorsqu'on examine les diagrammes (courbes N°1) on remarque immédiatement que si on débrome un échantillon saturé par du brome liquide, la partie supérieure de la courbe correspond à des concentrations en brome plus fortes que si nous étions partis d'un graphite soumis à l'action de la seule vapeur. C'est dire qu'au phénomène d'insertion vient s'adjoindre un phénomène d'adsorption plus ou moins important. Sur ce même palier supérieur des cycles nous ne constatons, en effet, aucune reproductibilité entre deux parcours mettant en jeu le brome liquide. Remarquons en outre que pour ces parcours la courbe de sorption ne rattrape pas celle de désorption sur le palier supérieur le cycle reste ouvert.

En ce qui concerne les graphites naturels nous avons repris les cycles de Hérold (4) tracés à partir du brome liquide, en utilisant la seule vapeur afin d'établir là aussi une comparaison et nous avons obtenu les courbes N°II relatives aux graphites de Madagascar et de Ceylan terne. Celles-ci montrent que l'état physique du brome influence encore plus nettement l'allure des cycles que dans le cas des graphites artificiels, en particulier dans les régions à faibles teneurs de brome. Nous retrouvons ici le fait que le brome liquide donne des composés saturés plus riches. C'est dire que les paliers supérieur et inférieur se relèvent simultanément.

En conséquence, pour obtenir les conditions de reproductibilité et de comparaison les plus rigoureuses possible, nous nous sommes désormais limités à l'étude des phénomènes d'insertion résultant seulement de l'action de la vapeur de brome.

Reproductibilité des cycles

L'étude de la reproductibilité a été faite en exécutant plusieurs bromations et débromations successives. Autrement dit, les cycles ont été parcourus plusieurs fois.



Mise à part la partie supérieure des courbes, deux graphites : CD 8I84 et CD 8I88 offrent une assez bonne reproductibilité. Quant aux graphites Acheson et Op-454 ils présentent des divergences entre leurs trois parcours. Il semblerait que les cycles, à chaque nouveau parcours, subissent une légère translation vers la droite. C'est dire qu'à chaque nouvelle débromation il faut chauffer plus que lors de la précédente pour dégager le brome lamellaire qui serait ainsi de mieux en mieux retenu. Cependant, d'après l'examen des courbes, on peut se rendre compte que le phénomène se stabilise à partir du 4ème ou 5ème parcours pour lequel on peut admettre une assez bonne reproductibilité. Ceci nous est confirmé par une investigation similaire faite sur un graphite de la 2ème série : CD 10209 (Courbes N°III)

Dès lors ces essais nous conduisent à définir un mode opératoire nous donnant la garantie d'une reproductibilité satisfaisante. Le cycle définitif ne sera que le 4ème parcours obtenu après 3 bromations et débromations successives que nous appellerons "cycles accélérés". Ceux-ci sont réalisés rapidement sans attendre pour chaque point l'établissement total de l'équilibre(✕)

2ème série - Elle concerne, en particulier, un ensemble de graphites artificiels du C.T.A. chacun de ceux-ci étant représenté par 3 éprouvettes cylindriques de 100mm de long et 7 mm de diamètre, taillées dans la même barre suivant 3 directions rectangulaires OX,OY,OZ, cette dernière parallèle à l'axe de filage du graphite. Ainsi chaque éprouvette sera caractérisée dans les différents tableaux de résultats par le numéro de la barre de graphite suivi par la lettre X, ou Y, ou Z. (Exemple CD 10 209 - Z).

(✕) Il faut environ 3 semaines pour construire un cycle "lent" normal, tandis que le cycle "accéléré" nécessite 7 à 8 jours.

On trouvera également dans cette série un certain nombre de graphites naturels et apparentés et du graphite de diamant appartenant à la catégorie "divers".

Ainsi que nous le signalions précédemment nous n'avons fait figurer ici les courbes de cycle de bromation relatives qu'à un seul échantillon de graphite (Courbes N°III) On remarquera la recherche de reproductibilité effectuée sur ce graphite, celle-ci nous a permis de mettre en évidence que si elle est variable d'un graphite à un autre elle peut aussi différer suivant les 3 directions λ, Y, Z , d'un même échantillon.

CHAPITRE III

Analyse détaillée des cycles - Classification des Graphites par perfection croissante (à l'intérieur de chaque groupe)

Une rapide observation montre que tous les cycles des graphites précédemment cités diffèrent entre eux en ce sens qu'ils ne sont pas superposables, qu'il s'agisse de graphites différents ou des 3 directions d'un même graphite. Cependant cette donnée intuitive n'est intéressante que si nous dégageons de ces cycles des paramètres caractéristiques nous permettant de faire des comparaisons valables. Ainsi, nous voyons que d'un diagramme à un autre diffèrent :

- le taux maximum (composé saturé) B
- le taux minimum (composé résiduel) R
- la pente du palier supérieur P_B
- l'hystérésis créé par le cycle H_b
exprimé en degrés.

Pour chacun de ces paramètres nous indiquons ci-dessous dans des tableaux à double entrée, les résultats numériques obtenus et l'interprétation que l'on peut en faire.

TAUX MAXIMA

GRAPHITES ARTIFICIELS	B				Graphites naturels et apparentés	B
	X	Y	Z	Moyen.		
CD 8204	10,7	10,9	9,8	10,4	Ceylan brillant	12,5
CD 8I83	10,2		10,4	10,3	Graphite de Carbo-	12,5
CD 8I93	9,7		10,8	10,2	rundum	12,2
					Graphite Wirtz	
CD 10775	10,7	9,8	9,7	10,0	CD 3208	11,6
CD 8I95	9,7		10,0	9,8	Ceylan terne	11,5
CD 8I98	9,6	9,5	9,5	9,5	Madagascar	11,2
CD 8I88	9,9	8,6	9,3	9,2		
Op 454	9,3		8,7	9,0	Graphites	B
CD 10209	8,3	8,8	8,5	8,5	Divers	
3247 - 3		2,8			Graphite de diamant	6,7
3247 - 1		2,65				

Tableau 3

- 1 - Si nous considérons la moyenne des résultats suivant les 3 directions de taille, nous avons la confirmation que les divers échantillons de graphite étudiés ne fixent pas à saturation la même quantité de brome.

La grandeur B permet donc un classement des échantillons de graphite, tel que nous l'avons indiqué par taux de brome décroissants.

- 2 - Alors que pour certains échantillons B a environ la même valeur quelle que soit la direction de taille, on observe pour d'autres des différences notables. Pour justifier ce phénomène, on peut établir deux hypothèses.

- la pénétration du brome est gênée dans certaines directions. Dans ce cas on devrait retrouver après

broyage les mêmes valeurs de B pour les 3 axes. Cette expérience réalisée sur le graphite CD 8I88 fournit des taux de brome qui, bien qu'ils soient à peine nivelés, sont analogues à ceux indiqués dans le tableau précédent.

- il faut bien admettre alors que les échantillons ne sont pas homogènes, ceci semble confirmé, d'une part par les déformations subies par certaines éprouvettes lors de la bromation et d'autre part par les différences entre les trois densités apparentes d'un même échantillon. Dans le tableau ci-dessous nous avons classé cinq graphites par ordre d'homogénéité décroissante,

Graphites	Densités apparentes				σ_d
	X	Y	Z	Moyenne	
CD 8I98	1,60	1,61	1,60	1,60	3.10^{-3}
" 10209	1,78	1,78	1,79	1,78	3.10^{-3}
" 10775	1,75	1,76	1,77	1,76	6.10^{-3}
" 8204	1,54	1,59	1,58	1,57	2.10^{-2}
" 8I88	1,66	1,77	1,75	1,72	4.10^{-2}

Tableau 4

en calculant l'écart moyen σ_d des densités par rapport à la densité moyenne de chaque échantillon. De la même manière on peut établir un classement de ces mêmes graphites en calculant l'écart moyen σ_B des taux maxima par rapport au taux maximum moyen de chaque échantillon.

Graphites	σ_B
CD 8I98	3.10^{-2}
" 10209	16.10^{-2}
" 10775	36.10^{-2}
" 8204	46.10^{-2}
" 8I88	46.10^{-2}

Tableau 5

Il apparaît immédiatement une bonne concordance entre les deux échelles d'homogénéité.

REMARQUE -

D'un échantillon à un autre il semblerait que B varie en sens inverse de la densité apparente, exception faite pour le graphite CD 10 775.

Pente du palier supérieur

Graphites Artifi- ciels	P_B				Graphites naturels et Apparentés	P_B
	X	Y	Z	Moyenne		
CD 8204	0,026	0,016	0,020	0,020	Ceylan bril- lant	0,000
" 8183	0,029		0,026	0,027	Graphite de Carborundum	0,005
" 8193	0,010		0,044	0,027	Graphite Wirtz	0,008
" 10775	0,021	0,020	0,018	0,020	CD 3208	0,013
" 8195	0,033		0,026	0,029	Ceylan terne	0,016
" 8196	0,034	0,028	0,017	0,026	Madagascar	0,000
" 8188	0,032	0,029	0,025	0,028		
OP 454	0,029		0,026	0,029	Graphites Divers	
CD 10209	0,028	0,038	0,038	0,034		
3247-3		0,034			Graphite de diamant	0,030
3247-1		0,034				

Tableau 6

Les valeurs de P_B de chaque cycle de bromation, calculées en nombre d'atomes de brome pour 100 atomes de carbone et par degré sont rassemblées dans le tableau ci-dessus.

On constate que ces valeurs sont assez différentes suivant les 3 directions X,Y,Z pour certains graphites.

Les paliers des cycles isobares relatifs à certains graphites naturels sont horizontaux (4). Or, ces graphites étant proches de l'état parfait on peut penser que plus

les paliers supérieurs des cycles seront à faible pente, mieux les graphites seront cristallisés ou organisés.

Effectivement, il y a un certain parallélisme entre l'échelle décroissante des taux maxima B et l'échelle croissante des pentes P, comme le montre le tableau 6 où nous avons classé les graphites dans l'ordre établi précédemment pour les taux maxima. On notera, cependant, des inversions relatives aux graphites artificiels CD 8I83, 8I93, 8I95 et au graphite naturel de Madagascar dans leur catégorie respective.

Taux Minima de brome R

Graphites Arti- ficiels	R				Graphites Naturels et Apparentés	R
	X	Y	Z	Moyenne		
CD 8204	0,82	1,05	1,04	0,97	Ceylan brillant	0,7
" 8I83	1,20		1,22	1,21	Graphite de Carborundum	0,55
" 8I93	1,11		1,11	1,11	Graphite Wirtz	0,57
" 10775	1,27	1,25	1,23	1,25	CD 3208	0,43
" 8I95	1,23		1,29	1,26	Ceylan terne	1,
" 8I98	1,24	1,20	1,19	1,21	Madagascar	1,5
" 8I88	1,32	1,34	1,32	1,32	<u>GRAPHITES DIVERS</u>	
OP 454	1,19		1,23	1,21	Graphite de diamant	1,6
CD 10209	1,24	1,25	1,24	1,25		
3247-3		1,26				
3247-1		1,20				

Tableau 7

- Hormis le graphite CD 8204, on observe une assez bonne homogénéité des valeurs de R suivant les 3 directions X,Y,Z, pour un même échantillon.
- Comme le montrent ses valeurs moyennes, R varie dans de notables proportions d'un graphite à l'autre et il n'apparaît pas de rapport simple entre B et R

- La structure des composés résiduels et la signification exacte de R sont encore incertaines. Selon HENNIG (7) qui a travaillé sur des composés résiduels obtenus par décomposition isotherme à 27°C de composés lamellaires, R augmente avec les dimensions des particules de graphite, cette particularité disparaissant avec des composés obtenus à 310°. Au contraire, JUZA (15) à propos de la fixation du chlore sur le graphite, affirme que la teneur en halogène des composés résiduels augmente en même temps que l'état de division du graphite. Ceci est d'ailleurs en accord avec les expériences de Hérold (4) sur les graphites naturels : celui de Madagascar est très divisé et possède la valeur la plus élevée de R. En outre, nous verrons plus loin que l'étude de l'influence de la granulométrie sur la bromation nous apporte confirmation d'un tel phénomène.

Ces divers résultats sont peut-être moins contradictoires qu'il n'apparaît à première vue. La valeur de R mesurée par Hennig n'est pas identique à celle définie ici par la hauteur du palier inférieur des courbes. Cette dernière, qui semble dépendre à la fois de l'état des cristallites et de la granulométrie ne semble pas conduire à une classification utilisable des graphites.

Hystérésis H_b

Les valeurs figurant dans le tableau ci-dessous sont exprimées en degrés et ont été calculées en déterminant la surface moyenne d'hystérésis créée par le cycle c'est-à-dire la surface totale S ramenée à 1 atome de brome lamellaire pour 100 atomes de carbone, soit $\frac{S}{B-R}$.

Graphites Artificiels	H _b				Graphites Naturels et Apparentés	H _b
	X	Y	Z	Moyenne		
CD 8204	24,3	27,4	25,3	25,6	Ceylan brillant	7,43
8I83	23,6		23,0	23,3	Graphite de	5,9
8I93	28,5		23,1	25,8	Carborundum	
10775	23,1	27,9	29,5	26,7	Graphite Wirtz	18,0
8I95	27,3		24,6	25,9	C D 3208	12,7
8I98	29,0	27,2	25,5	27,2	Ceylan terne	16,4
8I88	28,3	28,9	27,9	28,3	Madagascar	17,9
OP 454	27,4		29,6	28,5	GRAPHITES DIVERS	
CD 10209	29,2	29,9	28,3	29,1	Graphite de diamant	33,9
3247-3	31,6					
3247-1	34,2					

Tableau 8

De même que pour les pentes des paliers supérieurs on s'aperçoit que les valeurs de H_b se répartissent suivant un certain ordre : en effet, à quelques inversions près, (CD8I83, 8I95 pour les artificiels, graphite de carborundum et Wirtz pour les naturels) elles varient en sens inverse du taux maximum B. Comme d'autre part, les graphites naturels présentent les hystérésis les plus faibles on peut penser que plus un graphite est bien organisé, plus faible sera l'hystérésis de son cycle isobare de bromation.

Ainsi les divers paramètres caractéristiques des cycles isobares de sorption-désorption du brome fournissent une même classification empirique des divers échantillons de graphite.

CHAPITRE IV

Influences de la température t_1 et de la granulométrie sur les cycles isobares de bromation

La classification empirique établie au chapitre précédent est fondée sur des mesures effectuées en maintenant le brome liquide à une température $t_1 = 12^\circ$ environ. Hérold (4) avait effectué son étude de la bromation pour une température de la source froide égale à 30° . On constate que, pour les mêmes graphites, cette variation de température (ou de pression) ne modifie guère les cycles isobares. Il nous a paru cependant indispensable de vérifier que des variations plus grandes de t_1 ne changent pas l'ordre de classement des graphites.

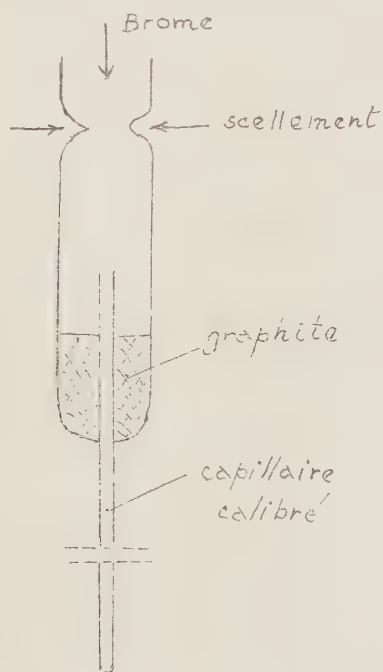
D'autre part, la granulométrie des échantillons étudiés étant très variable (certains graphites sont en poudre, d'autres en bloc) il nous a paru utile d'étudier l'influence de cette grandeur sur les divers paramètres qui servent de base à notre classification.

A - Influence de la température t_1

Appareillage utilisé

Il reste, dans son ensemble, analogue à celui analysé précédemment (Cf. Chapitre I,C,b) Il s'en différencie seulement par quelques modifications qui concernent l'ampoule et la source froide.

L'ampoule : Puisque l'on travaille sous des pressions assez fortes de brome, elle doit avoir le plus petit volume possible afin d'éviter toute condensation parasite de brome dans la région chaude. Cette condition est réalisée dans l'ampoule schématisée ci-après où le graphite est emmagasiné dans l'espace annulaire déterminé par la soudure interne entre un tube capillaire calibré servant comme à l'accoutumée



de réservoir à brome et un tube de 16 mm de diamètre. Le brome ayant été introduit, on scelle après deux purges successives à la trompe à eau ainsi que nous l'avons vu précédemment.

Fig : 5

La source "froide" - Le réservoir à brome est placé dans le même bac que précédemment dont la température doit être maintenue constante à 60°C, puis à 82°C, correspondant respectivement à des tensions de brome de 851 mm et 1995 mm. Pour y parvenir nous avons utilisé deux thermo-plongeurs de 500 watts (l'un assurant le chauffage d'entretien, l'autre le chauffage de régulation) tandis qu'un léger courant d'eau

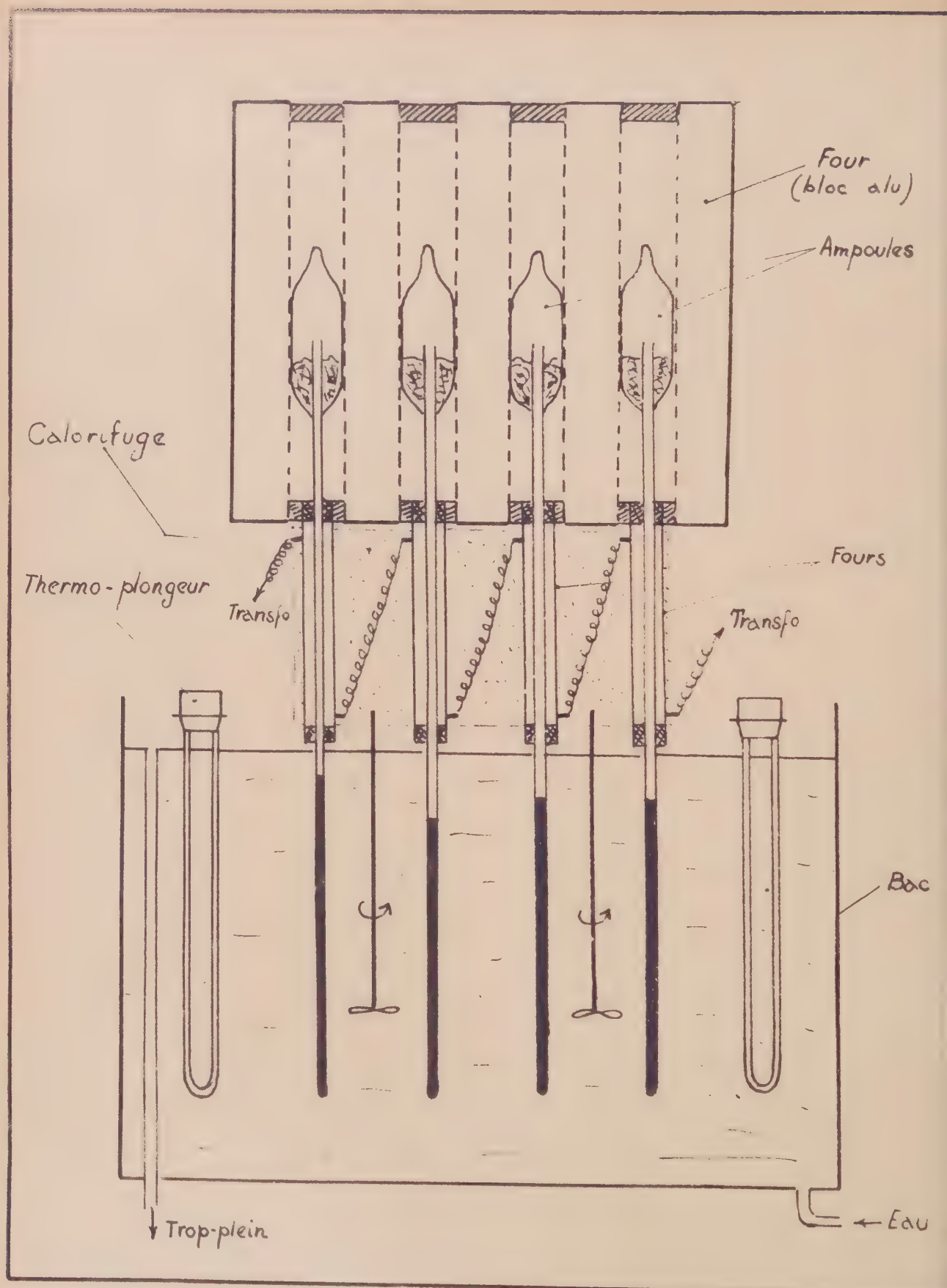


Fig. 6

froide équilibre les pertes par évaporation et atténue l'effet des oscillations de température. La régulation est assurée par un ensemble thermomètre à contact-relai et deux dispositifs d'agitation permettant une bonne homogénéité de température (Fig.6).

Cependant, comme le réservoir à brome est porté dans sa partie inférieure à une température dépassant l'ambiante, il est nécessaire d'en chauffer la partie située entre le four et le bac afin d'éviter que le brome ne s'y condense. Ceci est obtenu grâce à des petits fours électriques dont l'âme est constituée par des tubes de cuivre d'un diamètre nettement supérieur au tube de verre constituant le réservoir pour laisser suffisamment de place aux oxydes de cuivre susceptibles de se former. Ces fours calorifugés collectivement et placés en série sont alimentés de manière à produire une température intermédiaire entre celle du four et celle du bac.

MESURES :

Leur principe est évidemment analogue à celui que nous avons mis en oeuvre à propos de la détermination des cycles de bromation pour $t_1 = 12^\circ$. La formule que nous indiquions pour le calcul du taux de brome b est valable ici et s'écrit :

$$b = 15 \frac{(h_o^{60} - h)v \times d_{60}}{p} + R_{60}$$

où h_o^{60} , d_{60} , R_{60} ont la même signification que les lettres h_o , d , R , définies précédemment mais sont considérées à la température $t_1 = 60^\circ$. Cependant, la détermination du taux de brome résiduel R_{60} est plus complexe que pour R obtenu par pesée du composé résiduel après séparation du réservoir à brome par scellement et ouverture de l'ampoule.

Dans le cas présent il ne nous fut pas possible, en effet, de sceller le réservoir car la pression régnant à l'intérieur de l'ampoule à 60° est supérieure à la pression ambiante, si bien que nous avons été obligés de déterminer d'abord la valeur du taux résiduel pour une tension de brome nettement inférieure à la pression atmosphérique, soit pour une température $t_1 = 40^\circ$ (tension de vapeur de brome = 400 mm) et d'en déduire ensuite la valeur de R_{60} à l'aide d'un terme correctif tel que :

$$R_{60} = R_{40} + \frac{15}{p} (h'_0 - h_0^{40}) v \times d_{40}$$

et où h'_0 est la hauteur de brome réelle à 40°. Ce terme correctif représente la quantité de brome condensé dans le réservoir, correspondant à la diminution de la teneur du composé résiduel quand t_1 passe de 60° à 40°C. Finalement, h_0^{40} se déduisant aisément de h_0^{60} tout calcul fait on obtient :

$$b = \frac{15}{p} v (h'_0 d_{40} - h d_{60}) + R_{40}$$

Pour la température $t_1 = 82^\circ\text{C}$ la formule s'écrit :

$$b = \frac{15}{p} v (h'_0 d_{40} - h d_{82}) + R_{40}$$

Ainsi la détermination du composé résiduel à 40°C par pesée la lecture de la hauteur h'_0 de brome correspondante et celle de h pour toutes les valeurs de $t_2 - t_1$ nous permettent de connaître les différents taux de brome lamellaire.

REMARQUE -

Nous avons constaté que les temps d'équilibre sont de plus en plus longs au fur et à mesure que la pression de brome croît. Ainsi à $t_1 = 60^\circ$ le temps moyen est de 8 jours, à 80° il est porté à 15 jours, ces durées pouvant être augmentées ou diminuées suivant qu'elles concernent la phase de bromation ou de débromation.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE t_1

GRAPHITE DE ZOE

COURBES N° IV d

12°

60°

82°

$\frac{Br}{C} \times 100$

11

10

9

8

7

6

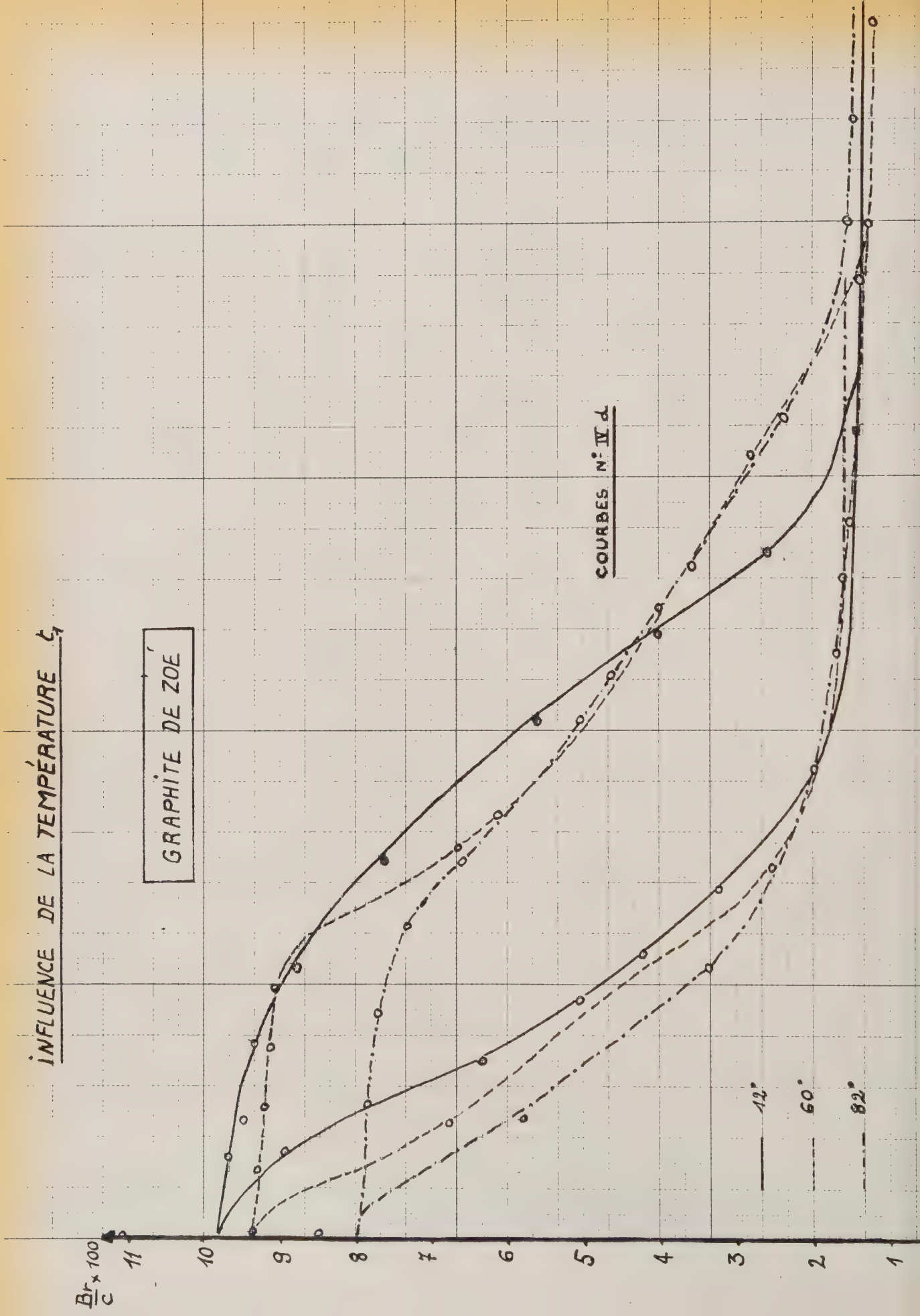
5

4

3

2

1



INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE t_1

GRAPHITE DE CEYLAN TERNE

COURBES N° IV c

$\frac{Br \times 100}{C}$

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

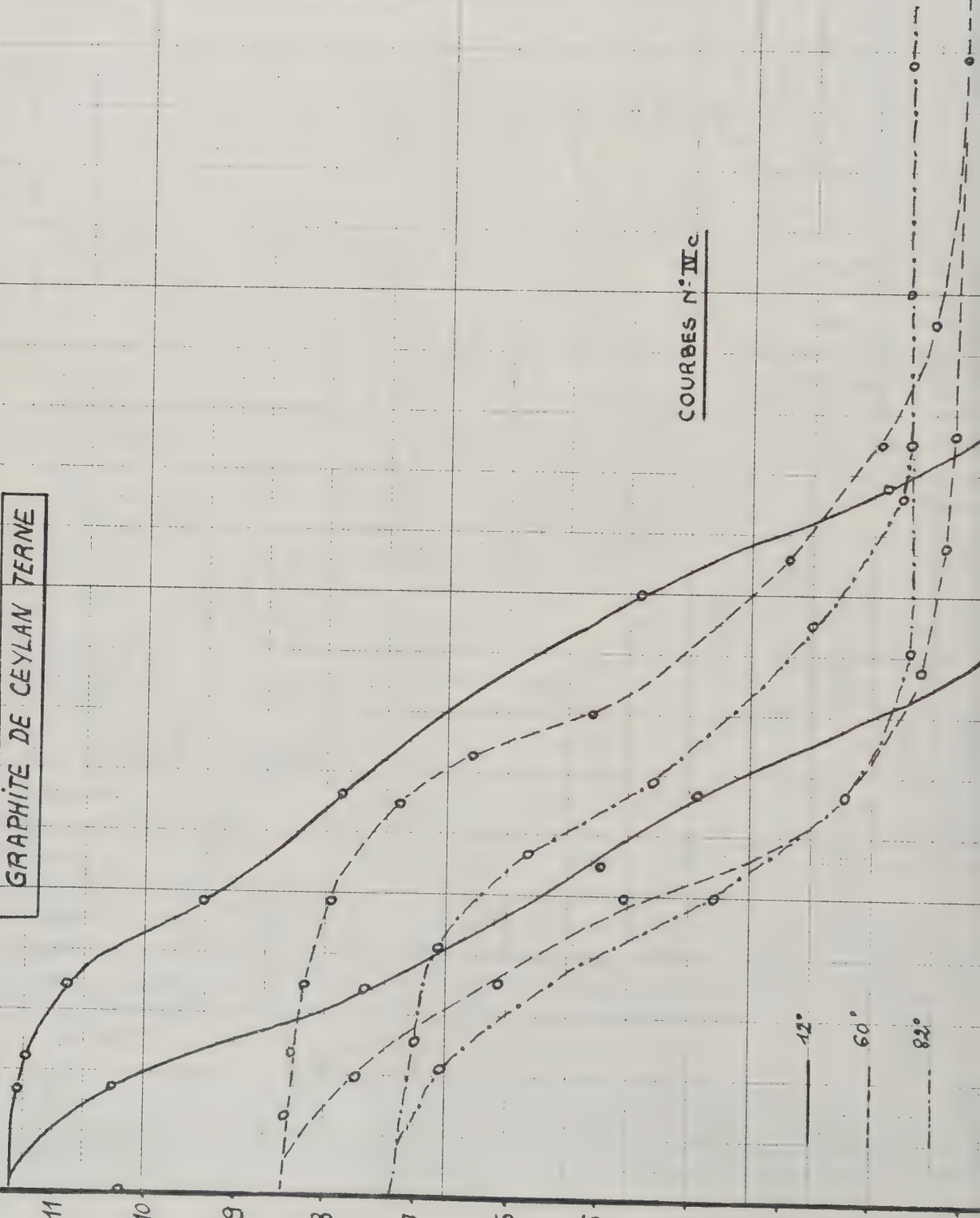
2

1

12°

60°

82°



INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE t_1

GRAPHITE DE CEYLAN BRILLANT

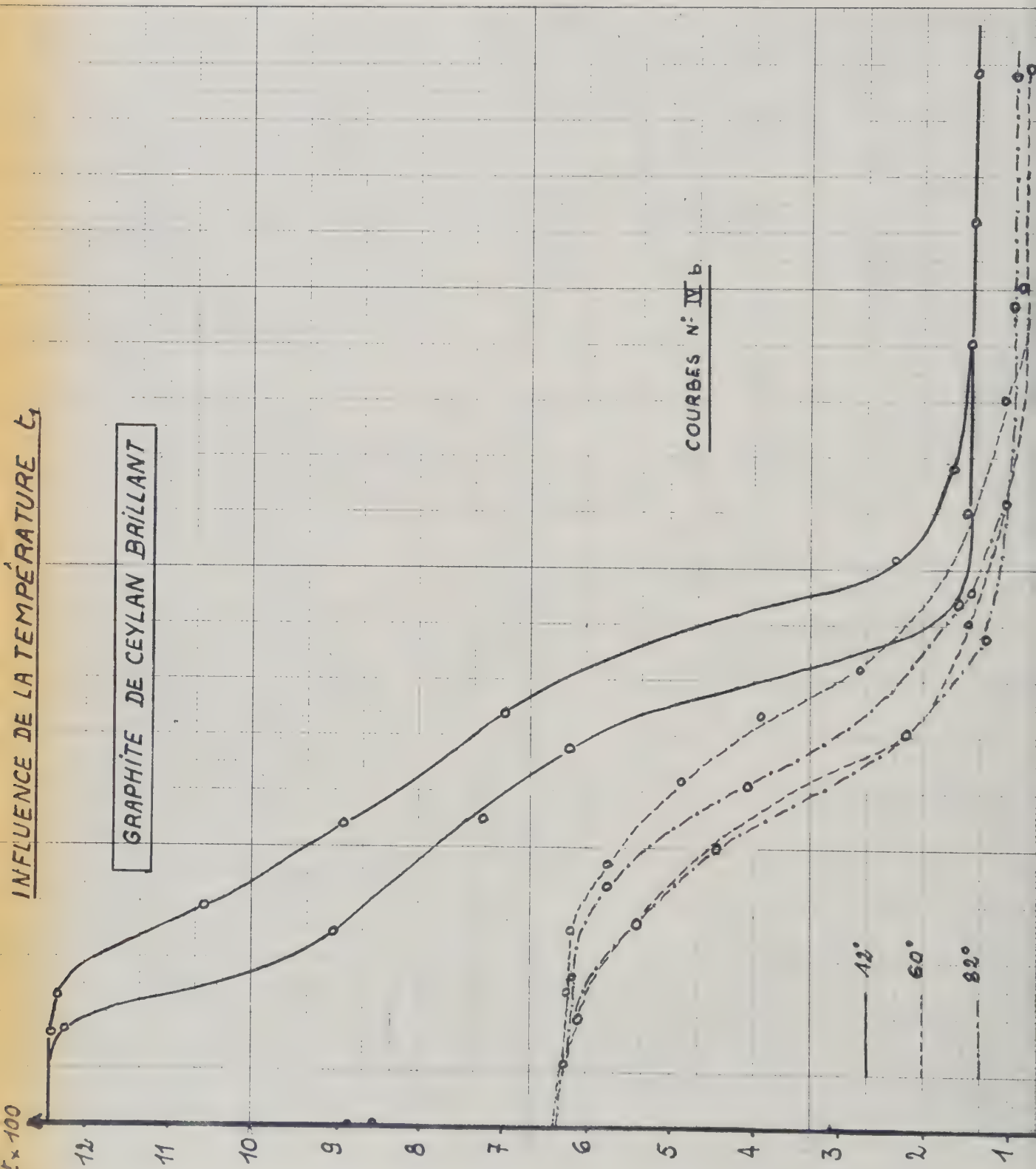
COURBES N° IV b

$\frac{Df}{C} \times 100$

12°

60°

82°



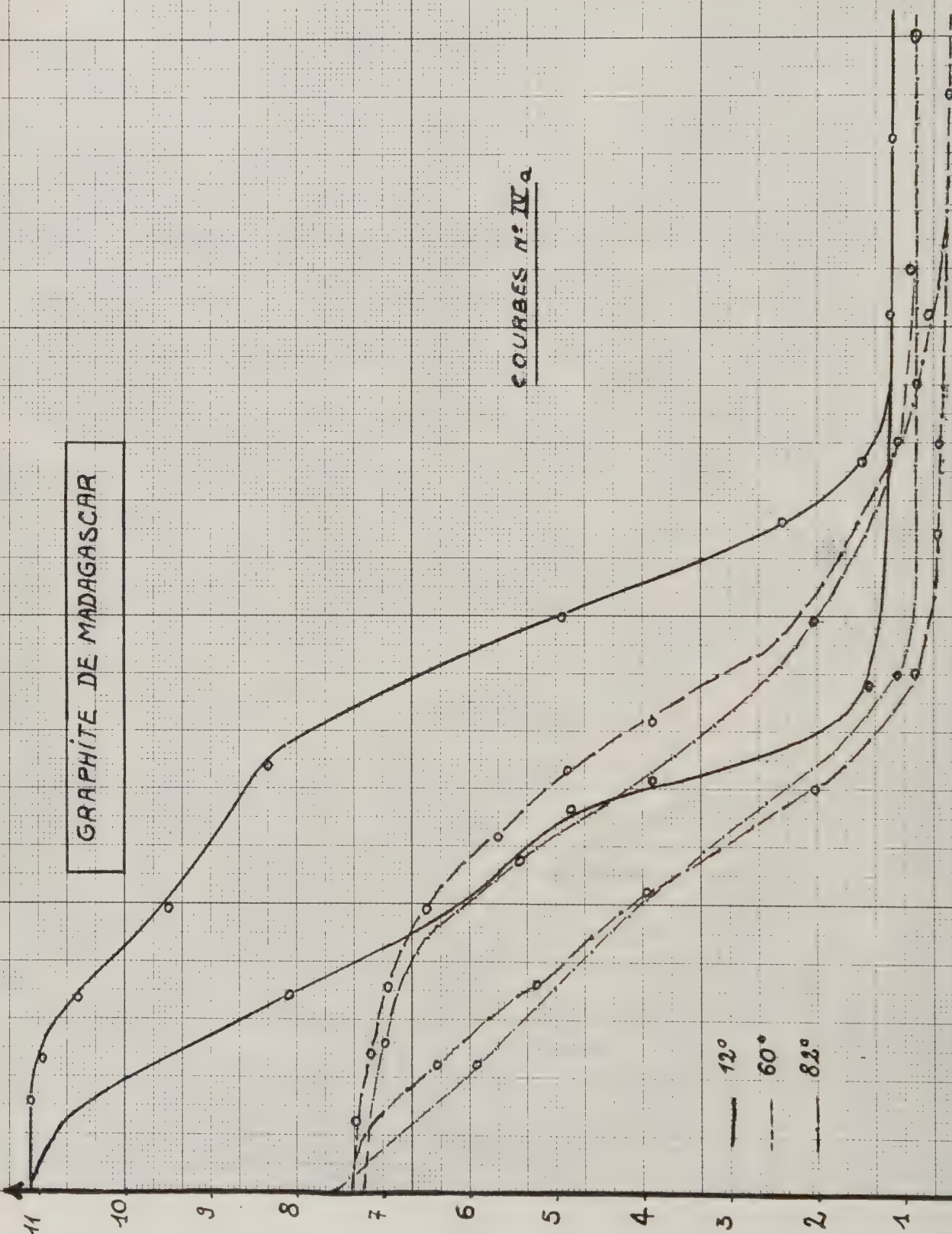
INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE t_1

GRAPHITE DE MADAGASCAR

COURBES N° IV a

$\frac{Br \times 100}{C}$

— 12°
- - 60°
— 82°



RESULTATS et CONCLUSIONS -

Les mesures ont été exécutées pour les graphites suivants :

- Graphite de Madagascar,
- Graphite de Ceylan brillant
- Graphite de Ceylan terne
- Graphite de Zoé

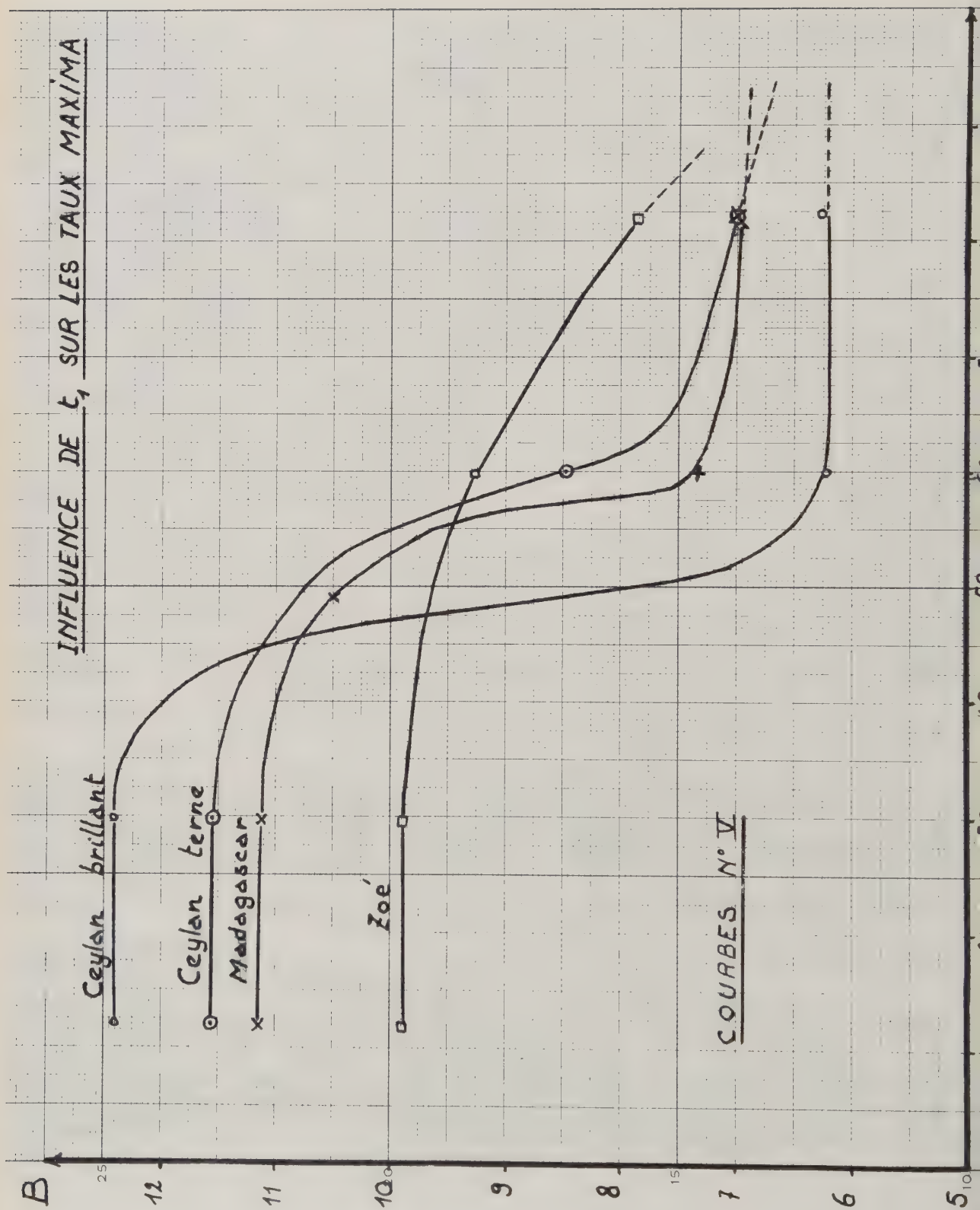
Elles se traduisent par les courbes ci-contre (N°IV, a, b, c, d,) où nous avons tracé pour chaque graphite les 3 cycles isobares à $t_1 = 12^\circ, 60^\circ, 82^\circ$. D'autre part, nous faisons figurer dans le tableau à double entrée ci-après des valeurs numériques caractéristiques relatives à ces trois valeurs de t_1 et dont le symbole a déjà été défini.

GRAPHITES	B			R			H _b		
	12°	60°	82°	12°	60°	82°	12°	60°	82°
Ceylan brillant	12,5	6,2	6,3	1,3	0,8	1,0	7,4	8,3	4,7
Ceylan terne	11,5	8,5	7,0	0,5	0,9	1,6	16,4	19,5	12,8
Madagascar	11,2	7,3	7,-	1,2	0,5	0,9	17,9	16,3	13,7
Z o é	9,9	9,3	7,3	1,3	1,3	1,5	25,7	30,5	32,7

Tableau 9

Nous constatons que :

- 1) Au fur et à mesure que t_1 croît les paliers inférieur et supérieur des cycles de bromation de chaque graphite se rapprochent. Autrement dit il y a diminution de la quantité de brome lamellaire due à un affaiblissement du taux maximum B, les variations du taux minimum R étant faibles et irrégulières, sauf en ce qui concerne le graphite de Ceylan terne.



- 2) Si nous portons sur un diagramme les valeurs des taux maxima en fonction de $t_1^{(*)}$ nous obtenons des courbes (courbes N°V) en forme de S dont la branche supérieure correspond au domaine de stabilité du composé saturé, la branche inférieure marquant l'apparition d'un composé intermédiaire. Pour le graphite de Ceylan brillant il est particulièrement remarquable que ce composé titre $6,25 \frac{\text{Br}}{\text{C}} \times 100$ équivalent à la formule C_{16}Br déjà mentionnée par HEROLD (4).

Nous observons, en outre, que l'abaissement de B est fonction du degré d'organisation du graphite. Ainsi il est d'autant plus rapide que l'édifice cristallin est mieux organisé. Autrement dit, si ΔB représente la variation de B dans l'intervalle de température Δt_1 , le rapport $\frac{\Delta B}{\Delta t_1}$ dépend du degré d'organisation du graphite et varie dans le même sens. Nous constatons, en effet, que pour des graphites moins bien cristallisés que le graphite de Ceylan brillant, la limite C_{16}Br serait plus difficilement atteinte, et même que pour un graphite artificiel comme le graphite de Zoé l'amorce du palier horizontal correspondant n'est pas apparente, tout au moins dans le domaine des températures où nous avons travaillé.

On peut, dès lors, imaginer qu'à des températures supérieures on arriverait à déterminer pour chaque graphite tout le domaine de stabilité du composé C_{16}Br et que, pour des températures encore bien plus grandes, B continuant à décroître, à l'extrême limite on aboutirait à la cessation du phénomène d'insertion. Ceci serait tout à fait analogue à ce qui se produit pour le chlore qui ne forme des composés lamellaires qu'en dessous d'une certaine température comme il en résulte des travaux de HENNIG (16) de HERCLI (4) et de JUZA (15)

(*) Hormis les valeurs de B pour 12° , 60° , et 82°C nous avons fait figurer celles correspondant à 30° , température pour laquelle nous n'avons observé aucun phénomène appréciable. D'autre part, pour le graphite de Madagascar nous avons porté un point à 49°C ; celui-ci correspond à un essai d'orientation que nous avons effectué à cette température sur ce graphite.

- 3) L'hystérésis moyen H_b semble diminuer pour les graphites naturels après être passé par un maximum peu prononcé, en ce qui concerne les graphites de Ceylan brillant et terne, tandis qu'il augmente pour le graphite artificiel de Zoé au fur et à mesure que t_1 augmente. Il apparaîtrait ainsi que ce phénomène puisse marquer la limite entre les graphites naturels et artificiels

REMARQUE -

Ce travail vient compléter une étude parallèle entreprise par HUBERTY (17). Celui-ci a examiné les isothermes de bromation d'un graphite naturel à 50° et 60°C. Il constate que le phénomène d'insertion ne se produit qu'au dessus d'une certaine "pression critique" ($\#$) (celle-ci augmentant avec la température) et que son importance diminue avec une augmentation de température. Cependant, l'auteur ne fixe pas la température limite au-delà de laquelle les composés lamellaires ne se forment plus.

En conclusion, la forme et les dimensions des cycles semblent indépendantes de la température t_1 du brome liquide au-dessous de 30°C. Ils peuvent donc servir de base à une classification des graphites.

Aux températures plus élevées le taux maximum de brome diminue avec t_1 . Les courbes $B = f(t_1)$ pourraient aussi servir de base à une classification des graphites qui, pour les quelques échantillons étudiés, semble coïncider avec la précédente.

B - Influence de la granulométrie

Comme nous l'avons vu au Chapitre I à propos des taux minima de brome R , et suite aux observations de JUZA (15)

($\#$) Nous pourrions définir de notre côté une "différence de température critique" en dessous de laquelle, pour une pression donnée les composés lamellaires peuvent se former. Nous ne pouvons l'évaluer que grossièrement à partir de nos cycles en considérant le point de jonction inférieur des courbes de bromation et de débromation. Elle ne semble pas subir de grosses variations en fonction de la pression. Elle est comprise entre 50° et 60°C pour les graphites naturels, 65° et 75°C pour le graphite de Zoé.

COURBES N° VI

INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

(graphite artificiel)

n°1

0,5 < granulométrie < 1 mm

n°2

60 < " " < 80 μ

n°3

" " < 25 μ

$\frac{\partial r}{\partial z} \times 100$

n°3

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

$\frac{\partial r}{\partial z} \times 100$

n°1

$\frac{\partial r}{\partial z} \times 100$

n°2

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

0

10

20

30

40

50

60

70

80

90

100

10

20

30

40

50

60

70

80

90

100

à propos de la fixation irréversible du chlore par le graphite il nous a paru intéressant de déterminer comment la granulométrie des graphites influe sur leur cycle de bromation.

Nous avons donc établi, à l'aide du procédé continu déjà décrit au Chapitre Ib) les cycles de bromation de 3 échantillons appartenant à une même "brique" de graphite artificiel et fournis par le Groupe National d'Etude du Carbone. La granulométrie de ces 3 échantillons se répartit de la manière suivante :

- N°1 : de 0,5 à 1 mm
- N°2 : de 0,06 à 0,08 mm
- N°3 : inférieure à 0,025 mm

Les courbes N°VI ci-contre traduisent les résultats obtenus.

On constate que l'état de division influe essentiellement sur :

- le taux minimum R qui augmente au fur et à mesure que la dimension des grains de graphite diminue. Nos expériences viennent ainsi à l'appui des observations de Juza (15) et de Hérold (4).

- l'adsorption dont l'importance varie en sens inverse de la granulométrie ainsi qu'on pouvait s'y attendre. Ce phénomène est particulièrement remarquable pour l'échantillon N°3 où il est difficile de repérer le palier supérieur et d'apprécier le taux maximum de brome. L'augmentation de ce dernier tient sans doute au fait que pour une différence $t_2 - t_1$ de 20° toute adsorption n'a pas disparu et qu'au brome lamellaire vient s'ajouter le brome adsorbé.

On peut ajouter, en outre, que la quantité de brome lamellaire B-R reste, à peu de chose près, constante ainsi que l'hystérésis moyen.

Nous avons réalisé les mêmes essais sur un graphite naturel fourni aussi par le C.N.E.C. mais en ne mesurant que B et R dont les valeurs sont reproduites ci-dessous :

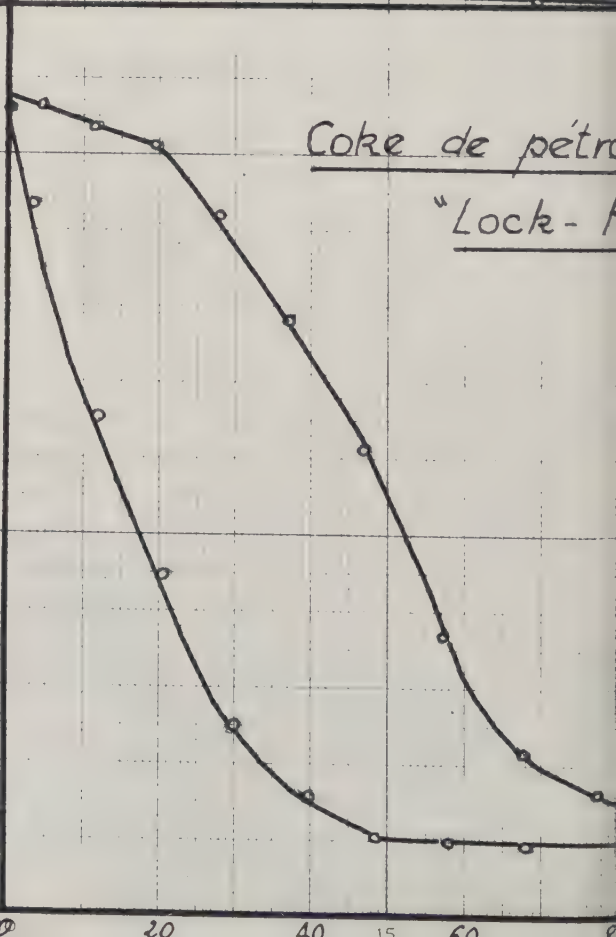
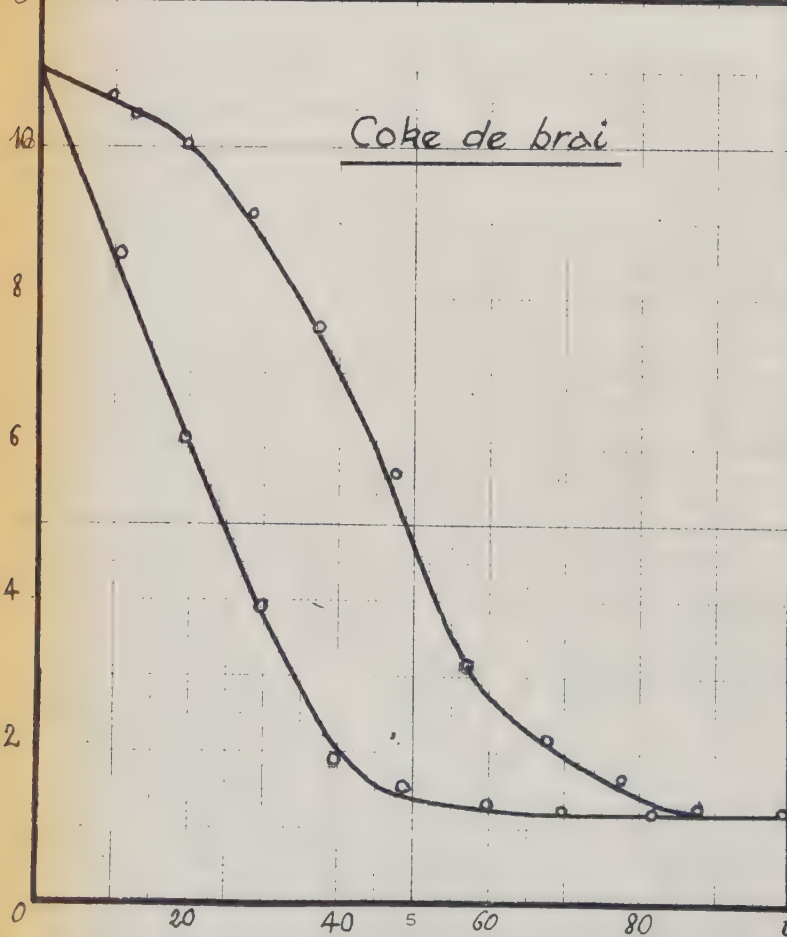
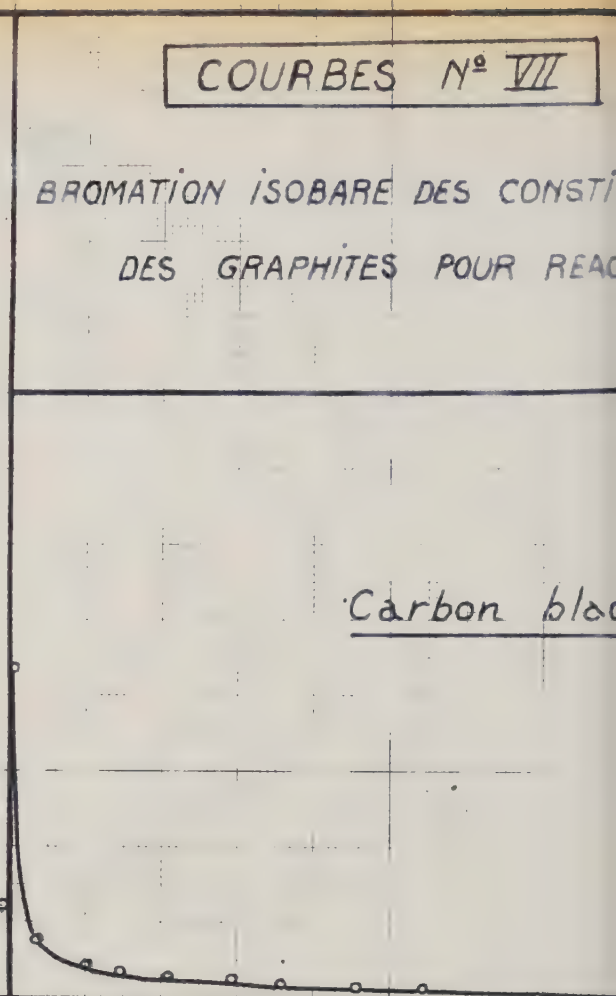
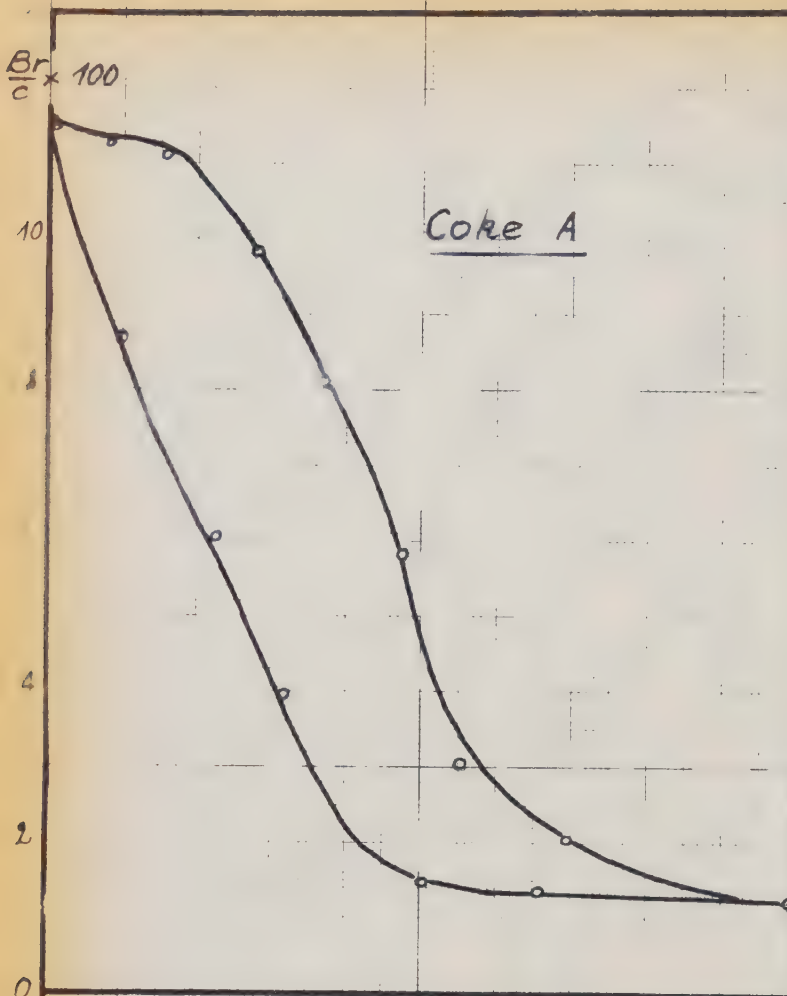
Granulométrie	B	R
0,5 1 mm	12,3	0,87
0,06 0,08 mm	12,4	0,93

Tableau 10

Ayant déjà remarqué lors d'expériences précédentes que le phénomène d'adsorption était peu marqué pour les graphites naturels, on observe ici que la granulométrie influe surtout sur le taux minimum de brome dans le même sens que pour les graphites artificiels.

En résumé :

- la diminution de la granulométrie présente les conséquences suivantes : d'une part, pour les graphites artificiels, il y a augmentation des quantités de brome adsorbées d'une manière très sensible dans le domaine des poudres très fines ($< 25 \mu$) d'autre part, pour tous les graphites il y a élévation du taux de brome résiduel. Quoi qu'il en soit les disparités de granulométrie des échantillons étudiés ne semblent pas mettre en cause la validité de la classification des graphites établie au chapitre I.



CHAPITRE V

Etude de la bromation des constituants des graphites artificiels

Nous avons vu au chapitre I en quoi consistait la préparation industrielle des graphites pour réacteurs nucléaires. Rappelons que les matières premières les constituant sont généralement les suivantes :

Carbon Black Thermax,
Coke de pétrole Lockport Granville,
Coke de brai NK
Coke A

Il nous a paru intéressant d'étudier la fixation du brome sur ces carbones au préalable graphités isolément à 2800°C et de la comparer à la bromation des graphites à la formation desquels ils ont contribué .

A - Cycles isobares de bromation des constituants des graphites artificiels

Ces cycles (Courbes N°VII) ont été établis suivant le procédé continu déjà décrit au Chapitre II. Ils montrent que les trois coques fixent le brome de la même manière que les graphites et que leur degré d'organisation, relativement élevé, reste néanmoins inférieur à celui des graphites naturels. Quant au Carbon Black, il ne présente pas de phénomène d'insertion; son cycle de bromation se réduisant à une isobare d'adsorption. Il semble que son état amorphe initial n'ait

pas été modifié. Il appartient donc à la catégorie des carbones durs ou non graphitables.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les taux de brome maxima et minima de ces constituants.

Constituants	B	R
Coke de brai	11,1	1,09
Coke de pétrole	10,7	0,99
Coke A	11,2	1,3
Carbon black	adsorption	

Tableau 11

et, d'autre part, dans le tableau 12 ci-après, nous indiquons la composition de quelques graphites déjà étudiés et nous rappelons leur taux moyen maximum et minimum de brome.

Graphites	Constituants	Imprégnation éventuelle	B	R
CD 8188	Coke Lockport + 22,5% de brai	oui	9,2	1,32
CD 8198	Coke Lockport + 23,5 % de brai	non	9,5	1,21
CD 10 209	Coke Lockport + 10% Carbon black + 19,6 % de brai	non	8,5	1,25
CD 10 775	Coke A + 22,5 % de brai	oui	10,0	1,25
CD 8204	Coke A + 23,5 % de brai	non	10,4	0,97

Tableau 12

B - CONCLUSIONS

La comparaison des deux tableaux précédents nous permet de remarquer que :

1 - d'une façon générale les taux maxima des graphites sont moins élevés que ceux de leurs constituants, tandis que les taux minima sont plus élevés. Ceci est particulièrement net pour le graphite CD 8I98 où l'imprégnation n'intervient pas. Si on admet que les conditions de chauffage ont été les mêmes pour les graphites et leurs constituants purs, plusieurs explications peuvent être proposées :

a)- au cours de la phase de graphitisation, lors du chauffage au four électrique du mélange "cuit" des matières premières une partie du brai donnerait naissance à des matières volatiles. Celles-ci, enfermées dans l'édifice carboné, ne pourraient s'en aller et par cracking donneraient un résidu de carbone, non graphitable. Sa formation pourrait être catalysée par le coke présent en forte proportion dès le début du chauffage, contrairement à ce qui se passe lorsqu'on calcine du brai seul.

b)- La graphitisation d'une masse carbonée compacte ou d'un bloc se ferait plus difficilement que celle d'une poudre par suite de la moindre mobilité des atomes de carbone, à moins qu'il ne s'agisse simplement d'une plus grande difficulté pour le brome à pénétrer dans un bloc que dans une poudre.

2 - L'imprégnation abaisse le taux maximum et augmente le taux minimum, l'effet étant du reste assez faible. (Comparaison entre les graphites CD 8I98 et CD 8I88 et entre CD 8204 et CD 10775 produits qui possèdent deux à deux les mêmes constituants) Comme l'imprégnation se fait entre la cuisson et la graphitisation les explications données ci-dessus restent valables.

3 - L'échantillon CD 10209 contient 10 % de carbon black non graphitable. Comme on pouvait normalement le prévoir, son taux maximum B est inférieur à celui du graphite CD 8I98 (différence : 10,5 % du titre de ce dernier graphite) qui n'en contient pas. La quantité de brai utilisée pour CD 10 209 plus faible de 16,5 % de celle contenue dans CD 8I98 atténue légèrement l'effet de l'addition de Carbon black.

En résumé : quoi qu'il en soit, les graphites artificiels seraient moins bien organisés que leurs constituants à moins qu'ils ne contiennent une phase distincte mal graphitée.

CHAPITRE VI

Etude de la bromation isobare de graphites traités au potassium

Le potassium, comme la plupart des éléments électropositifs, possède la propriété de former avec le graphite des composés lamellaires d'insertion. Une étude isobare du système graphite-potassium montre qu'il est réversible, qu'on peut attribuer la formule C_8K au complexe le plus riche, quelle que soit la nature du graphite et qu'il est possible d'extraire la totalité du métal alcalin sans indice de formation de composés résiduels.

Comme l'ont montré **SCHLEEDE** et **WELLMANN** (18) **HEROLD** (4) et **RUDORFF** (19) l'insertion du potassium dans les graphites modifie leur structure et leurs propriétés.

Dans le cadre général de l'action du brome sur les graphites, il nous a paru dès lors intéressant de nous rendre compte dans quelle mesure ces modifications pouvaient intervenir sur les isobares des systèmes graphite-brome étudiés dans un précédent chapitre. Nous avons ainsi tracé dans les mêmes conditions expérimentales le cycle de bromation du graphite "vierge" et le cycle de bromation du même graphite "traité" (*).

(*) Ce terme concernera désormais un graphite ayant subi l'insertion du potassium qu'on a chassé ensuite quantitative-ment de l'échantillon.

Les graphites que nous avons étudiés sont les suivants :

- Graphite de Madagascar
- Graphite de Ceylan brillant
- Graphite de Ceylan terne
- Graphite de Zoé

A - Préparation des graphites traités -

L'appareillage utilisé se compose essentiellement d'un long tube en verre pyrex de 2 cm de diamètre environ (Fig.7) divisé par des étranglements en

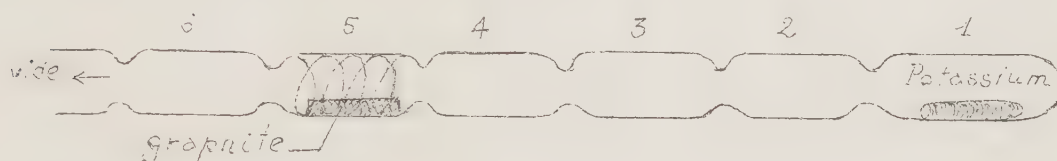


Fig.7

six compartiments numérotés de 1 à 6.

Le potassium, préparé par action du calcium sur son chlorure vers 700° sous vide, selon la méthode de Hackspill (20) est introduit dans le compartiment 1.

Le compartiment 5 contient le graphite à traiter. Il est soutenu intérieurement par un fil de fer enroulé en forme de ressort hélicoïdal. Cette spirale de même diamètre que le tube a pour but d'empêcher le verre, chauffé au rouge, de s'aplatir sous l'action de la pression atmosphérique.

Le compartiment 6 est relié à une pompe à vide à diffusion de mercure.

Le potassium est purifié par distillations successives dans les compartiments 2, 3 et 4 qui sont détachés du reste de l'appareil par scellement, au fur et à mesure de la progression du métal alcalin. Celui-ci est finalement distillé sur le graphite avec lequel il se combine vivement.

Le composé d'insertion ainsi formé est chauffé vers 650°C à l'aide d'un four placé autour du compartiment 5. Le potassium alors chassé se rassemble dans le compartiment 6. Enfin, les dernières traces de métal sont éliminées de l'échantillon de graphite en soumettant ce dernier à un lavage à l'acide chlorhydrique N/10 (ébullition à reflux pendant 12 heures) et à l'eau distillée bouillante.

B - Analyse des graphites traités

Pour avoir une idée du degré de pureté de nos graphites traités nous avons déterminé les taux de cendres des différents produits obtenus par combustion à 650°, dans l'air, d'échantillons de 300-400 mg. Cette opération nécessite environ 4 heures de chauffage. Le résidu de cendres est essentiellement composé de carbonate de potassium. Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés di-dessous et concernent des combustions effectuées avant et après lavage du graphite traité.

Graphites	% de cendres de l'échant. non traité	% de cendres de l'échant. traité	% de cendres de l'échant. traité & lavé
Ceylan terne	0,5	1,45	0,26
Ceylan brillant	0,1	0,1	0,06
Madagascar	0,15	0,6	0,13
Z o é	0,1	0,47	0

Tableau 13

La comparaison avec les taux de cendres des mêmes échantillons non traités nous montre l'importance du lavage qui élimine non seulement les impuretés dues à l'insertion du potassium, mais aussi en partie celles présentes initialement.

C - Cycles isobares de bromation des graphites traités

Ces graphites traités, ainsi préparés, sont soumis à l'action du brome. La détermination des cycles isobares de bromation a été faite selon le procédé désormais classique que nous avons décrit dans un chapitre précédent. Les courbes obtenues figurent ci-contre (Courbes N° IX a, b, c, d,).

D - C O N C L U S I O N

a)- dans le cas des graphites naturels le traitement au potassium modifie les cycles isobares de bromation. Ces modifications se traduisent par :

- un abaissement du palier inférieur du cycle (c'est-à-dire du taux de brome résiduel) et une inclinaison de ce palier qui donne à penser que la quasi-totalité du brome pourrait être éliminée.

- en ce qui concerne les graphites de Madagascar et de Ceylan terne une diminution de l'hystérésis.

b)- au contraire, le traitement au potassium semble sans effet sur les graphites artificiels.

Ces résultats s'accordent avec ceux que l'on peut déduire des études aux Rayons X. BOEHM et HOFFMANN (21) ont en effet indiqué que le traitement au potassium supprime la variété rhomboédrique contenue dans les graphites naturels tandis qu'il est sans effet sur les graphites artificiels. Nous avons vérifié ces observations sur les spectres X du graphite de Madagascar et du graphite artificiel qui ont servi à la construction des cycles. (Le premier contenait avant traitement, 15 % environ de phase rhomboédrique).

Il est bon de rappeler ici que nous avons pu faire aussi une distinction entre graphites naturels et artificiels à l'aide du brome liquide (Cf. Chapitre II) qui modifierait nettement les cycles relatifs aux graphites naturels (translation ascendante) obtenus par action de la vapeur de brome.

Il semble bien que l'action du potassium et du brome entraîne dans les graphites naturels des modifications non réversibles (on pourrait dire "plastiques" tandis que dans les graphites artificiels ces modifications sont réversibles (ou "élastiques").

Taux de brome
normé

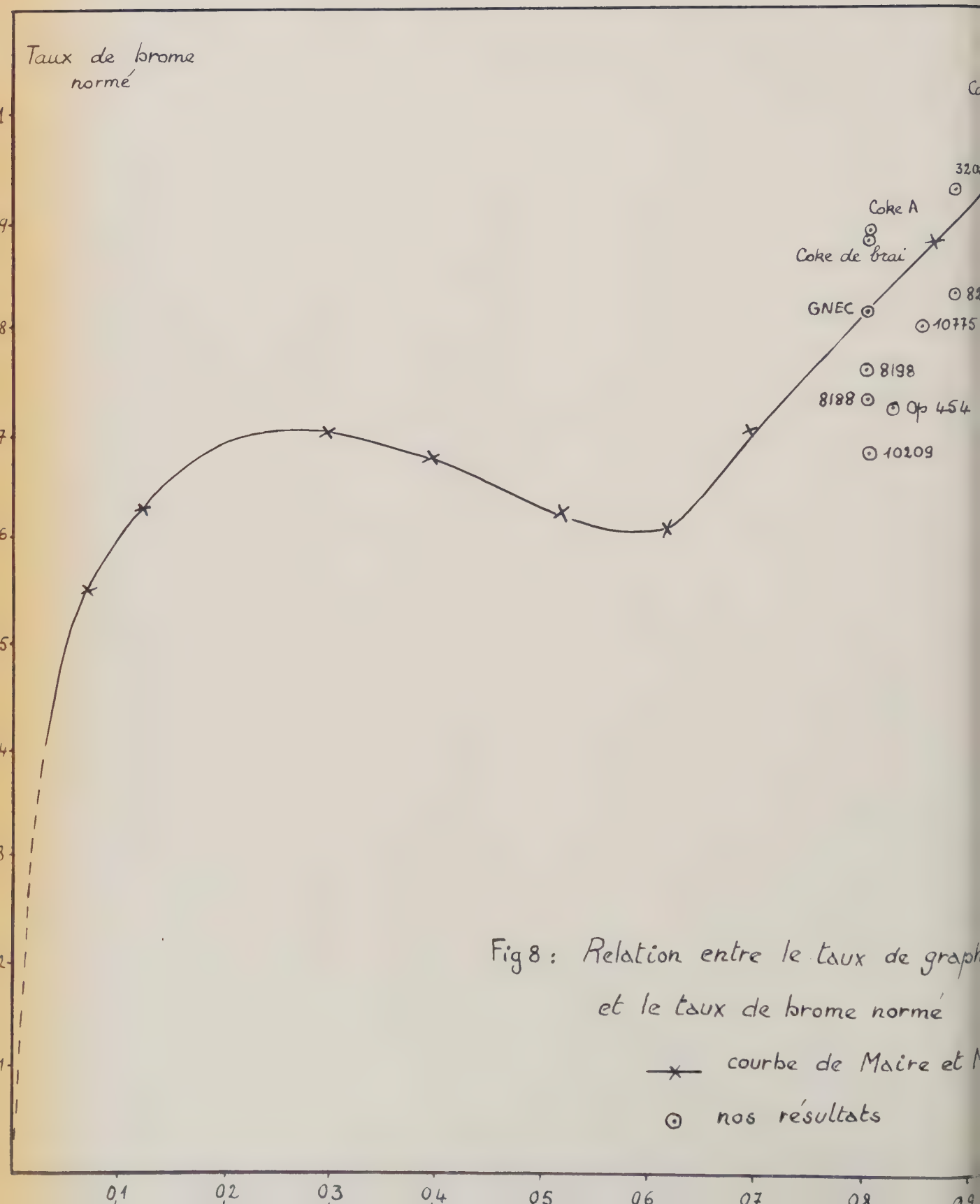


Fig 8: Relation entre le taux de graph
et le taux de brome normé

—x— courbe de Maire et M

o nos résultats

CHAPITRE VII

Comparaison avec les données des rayons X

Bromation de graphites contenant K Br

Les chapitres précédents ont permis d'établir sur une base solide une classification empirique de nos échantillons de graphite. Il convient de comparer les résultats obtenus avec les données des rayons X.

Dans ce domaine, un travail très élaboré a été publié par J. MAIRE et J. MERING (3). Ces auteurs ont étudié la distribution des couches de brome dans des échantillons de carbone graphitable provenant de la pyrolyse du chlorure de polyvinyle, échantillons chauffés à des températures croissantes (de 1000 à 3000°C). Ils ont tracé une courbe (Fig.8) donnant le taux normé de brome fixé (100% correspondant à la formule $C_8 Br$) en fonction de la probabilité P_1 pour deux feuillets successifs d'être ordonnés entre eux, probabilité liée au taux de graphitisation g par la relation déjà citée : $P_1 = g^2$. Dans la partie correspondant aux taux de graphitisation élevés ($g \geq 80\%$) il y a sensiblement proportionnalité entre le taux de brome et la grandeur P_1 . Autrement dit le nombre de couches de brome varie comme le nombre d'intervalles limités par deux feuillets ayant subi la transformation de graphitisation. (※)

J. Maire et J. Méring interprètent leurs résultats en admettant que l'insertion du brome dépend des propriétés intrinsèques des feuillets de graphite : les feuillets non graphités auraient un niveau de Fermi trop bas pour pouvoir accepter du brome. Le taux maximum de brome fixé par un échantillon mesurerait donc le pourcentage de la surface graphitée des feuillets carbonés, d'où une liaison quantitative avec les grandeurs P_1 et g .

Nos résultats ne s'accordent pas entièrement avec ceux de ces auteurs.

1)- on observe des différences importantes de taux maximum de brome, d'hystérésis, etc... d'un graphite naturel à l'autre. Pourtant il s'agit de corps très bien cristallisés, dont le taux de graphitisation est très proche de 100 %. L'action du brome apparaît donc comme un moyen d'investigation plus sensible que les rayons X mais dont les résultats sont difficiles à interpréter.

Ces considérations justifient l'établissement de deux échelles distinctes pour les graphites naturels et les graphites artificiels.

2)- Les points figuratifs des graphites artificiels étudiés encadrent assez grossièrement la courbe de J.Maire et J. Méring (Voir Fig.8). Ces différences ne peuvent s'expliquer que par les différences de matériaux de départ et de traitement qui ont déjà été exposées.

(*) (page 45) Cette localisation de brome est dite "normale" par opposition à celle appelée "anormale" qui est en excès par rapport au nombre d'intervalles ordonnés. (Partie gauche de la courbe (Fig.8) correspondant aux taux de graphitisation peu élevés).

a)- on peut admettre l'existence d'une phase amorphe non graphitable dans les graphites en blocs, comme nous en avons déjà formulé l'hypothèse. Mais, sachant que le potassium ne s'insère pas dans les carbones non graphitables nous avons effectué l'analyse des composés d'insertion de ce métal alcalin avec différents graphites artificiels tels que CD 8204, 10775, 8I88, 10209, 8I98. Les résultats obtenus nous ont conduits sensiblement à la même formule C_8K pour tous ces composés. D'autre part, HEROLD (4) et DIEBOLD (22) ont observé une grande analogie entre le comportement des graphites naturels et des graphites industriels Acheson vis-à-vis du potassium. Enfin, signalons que le coke de chlorure de polyvinyle chauffé à 2600° se comporte de façon radicalement différente d'un graphite artificiel courant qui, au contraire, se rapproche beaucoup du graphite de Ceylan.

Il résulte que ces constatations s'accordent mal avec l'hypothèse d'une forte proportion de phase amorphe dans les graphites artificiels.

b)- L'existence d'une proportion importante de phase amorphe étant peu probable il semble bien que les résultats et les hypothèses de J. Maire et J. Méring doivent être révisées. C'est à quoi conduit l'étude de l'insertion du brome dans les graphites contenant un halogénure alcalin.

Etude de la bromation des ensembles graphite-bromure de potassium -

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment la fixation temporaire du potassium par le graphite modifiait son cycle isobare de bromation.

Dès lors, nous étions conduits à étudier la bromation du graphite contenant effectivement du potassium. Mais DIEBOLD, et HEROLD (23) nous ont appris que les composés lamellaires tels que C_8K réagissent avec les halogènes pour donner des dispersions d'halogénure dans le réseau du graphite. Autrement dit le problème revient à étudier la fixation du brome sur les ensembles graphite-bromure de potassium et à déterminer l'influence de KBr sur la bromation.

A/- Préparation des ensembles graphite-KBr

Celle-ci s'effectue en deux stades :

- 1) Formation du composé lamellaire graphite-potassium
- 2) Action du brome sur le composé lamellaire.

1)- Formation du composé lamellaire graphite-potassium

Notre choix s'est porté sur le composé C_8K parce que sa préparation nécessite une mise en oeuvre relativement simple et que, conduisant au système le plus riche en KBr, on peut s'attendre aux variations les plus nettes pour les phénomènes que nous nous sommes proposés d'analyser.

La méthode utilisée est celle qu'a proposée HEROLD (18) Elle consiste à faire agir sous vide du potassium purifié par distillation, sur du graphite placé à l'extrémité d'un tube à deux boules.

Ce dernier une fois scellé est ensuite soumis à un gradient de température ($t_2 - t_1 \simeq 20^\circ$ avec $t_1 = 230^\circ \pm 5^\circ$) convenablement choisi qui permet à l'excès de potassium

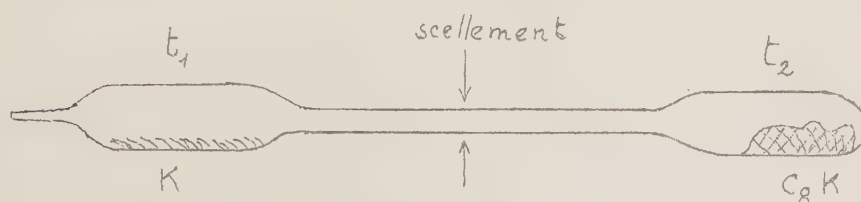


Fig.9

de se condenser dans la "boule froide". On scelle à nouveau le tube en son milieu pour séparer le composé jaune obtenu. TIEBOLD (19) a confirmé que dans ces conditions celui-ci répondait bien à la formule C_8K .

2)- Action du brome sur C_8K

Le métal alcalin réagissant très vivement avec les halogènes dès la température ambiante, si l'on veut que la réaction s'effectue de manière homogène à l'intérieur du graphite il est nécessaire de faire agir le brome de façon ménagée. Cette condition est respectée grâce à un procédé mis au point par TIEBOLD (22)

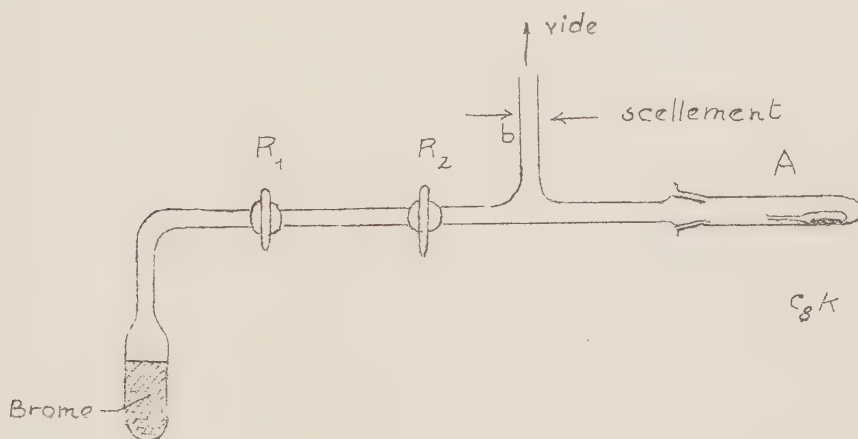


Fig.10

L'appareillage représenté ci-dessus se compose essentiellement d'un réservoir à brome muni de deux robinets R_1 et R_2 et relié par un rodage à un tube laboratoire A, l'étanchéité des joints rodés étant assurée à la graisse Kell F. Un ajutage latéral branché à une pompe à diffusion de mercure permet de faire le vide dans l'ensemble du dispositif.

La manipulation se déroule comme suit : le tube contenant C_8K est ouvert sous azote désoxygéné et placé dans A lui-même rempli de ce gaz. Le tube laboratoire est alors rapidement adapté sur le reste de l'appareil. On fait le vide, le brome étant refroidi à l'azote liquide, R_1 et R_2 étant ouverts.

Lorsque l'ensemble est purgé, on scelle en b, on ferme R_1 et R_2 et on laisse le brome revenir à la température ambiante. Par le jeu alterné des robinets on parvient à ne faire agir que de faibles volumes d'halogène ($\sim 1 \text{ cm}^3$) sur C_8K qui passe rapidement du jaune au noir. Au début on opère ainsi à intervalles de 5 minutes environ, pour augmenter progressivement les volumes de brome admis. On considère la réaction comme terminée lorsqu'après une nuit de contact le brome n'a pas été totalement fixé.

REMARQUE -

DIEBOLT (22) signale que le potassium inclus dans les graphites artificiels réagit quantitativement mais qu'il n'en est pas de même pour les graphites naturels où une partie du potassium (8,5 % dans le graphite de Ceylan) échappe à l'action de l'halogène.

B/- Action du brome sur les ensembles Graphite-KBr

Les produits C_8KBr ont la propriété de fixer le brome comme le ferait un graphite pur en donnant des composés d'insertion. Nous n'avons pas tracé ici les cycles complets de bromation, nous limitant à la détermination des taux maxima et minima.

1)- Préparation des composés saturés et résiduels

Les composés saturés ont été préparés en soumettant les ensembles graphite-KBr au procédé de bromation discontinu déjà décrit au chapitre II.

Les composés résiduels ont été obtenus à partir des composés saturés précédents à l'aide du même appareillage mais où la source chaude a été remplacée par un petit four permettant d'atteindre une valeur de $t_2 - t_1$, voisine de 100°, t_1 ayant toujours la valeur de 12°.

2)- Détermination des taux de brome

Elle se fait par détermination de l'augmentation de poids que subit le graphite après inclusion de KBr et insertion de brome. Le taux de brome lamellaire ou résiduel est dès lors connu puisque la quantité de $\text{KBr}^{(*)}$ peut être calculée compte tenu de la remarque précédente.

3)- R é s u l t a t s

Nos mesures ont été effectuées sur trois graphites dont les degrés d'organisation sont nettement différents. Ceux-ci sont les suivants :

- un graphite naturel : Ceylan brillant qui est très bien cristallisé,
- un graphite artificiel moyennement organisé
CD 8I88
- un graphite artificiel mal organisé 3247-1

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous où nous avons fait figurer pour chaque graphite les taux maximum et minimum avant et après introduction du KBr dans le réseau.

(*) Il n'y a que le calcul qui puisse nous fournir cette quantité. En effet, à côté de sa réaction avec C_6K le brome ayant la possibilité de s'insérer, on ne pourrait atteindre par dosage le seul KBr.

On constate que la présence d'une dispersion de KBr dans l'édifice carboné a pour conséquence :

- de faire augmenter le taux de brome maximum des graphites artificiels (ceci est particulièrement remarquable pour le graphite 3247-1) jusqu'à une valeur voisinant celle des graphites les mieux organisés qui restent eux-mêmes pratiquement insensibles.

- d'élever légèrement le taux de brome minimum à une valeur qui est sensiblement la même pour tous les graphites.

GRAPHITES	B		R	
	sans KBr	Avec KBr	sans KBr	Avec KBr
Ceylan brillant	12,4	12,5	0,7	1,41
CD 8188	9,2	12,4	1,32	1,53
3247 - 1	2,6	12,6	1,34	1,50

Tableau 14

C/- Action du brome sur les composés C_8 KBr soumis à un lavage.

Nous avons voulu ici nous rendre compte si les modifications constatées précédemment persistaient après élimination de KBr du réseau du graphite.

Cette élimination, portant sur les composés résiduels obtenus précédemment, a été effectuée par lavage à l'eau bouillante dans un extracteur continu Soxlet. L'opération est pratiquement terminée au bout de 36 heures. Le sel extrait est dosé dans l'eau par gravimétrie. Les produits lavés, séchés à l'étuve puis dans un four à 350° sous courant d'azote sont soumis à une nouvelle bromation analogue à la précédente. Les résultats obtenus sont les suivants :

Graphites	B après lavage de KBr	R après lavage de KBr	% KBr restant par rapport au KBr initial
Ceylan brillant	12,4	0,75	19,6
CD 8I88	11	0,76	2,9
3247 - 1	6,9	1,32	0,5

Tableau 15

Ainsi en ce qui concerne les graphites artificiels le lavage abaisse les taux de brome maxima qui restent toutefois supérieurs à ceux des graphites initiaux correspondants. Ceci n'a rien d'étonnant puisque le lavage, d'autant plus efficace que les cristallites sont plus petits, n'est pas quantitatif comme le montrent les pourcentages d'halogène retenu. Autrement dit, l'augmentation de B est fonction de la quantité de KBr dispersée dans le réseau du graphite.

D'autre part, sauf pour le graphite CD 8I88, le lavage permet de retrouver les valeurs initiales de R.

REMARQUES -

Nous observons qu'après séchage le graphite, tel Ceylan brillant, subit une "exfoliation" très poussée, ce qui prouverait que l'eau de lavage pénètre profondément à l'intérieur du graphite pour y chercher le bromure.

La perte de poids subie par les composés résiduels après lavage est toujours supérieure à la quantité de KBr passée en solution dans l'eau. La différence correspond sensiblement à l'augmentation du taux de brome résiduel.

D/- Interprétation des résultats

Comment expliquer que l'introduction de KBr dans des carbones mal graphités leur permette de fixer la même quantité de brome que les graphites naturels ?

Il ne peut s'agir d'une combinaison du brome avec le sel inclus, car celle-ci entraînerait un relèvement de la quantité de brome retenu par les graphites naturels, ce que l'on n'observe pas.

Il est également peu vraisemblable que la formation de KBr entre les feuillets du graphite ait amélioré leur état d'organisation (on a vu que le "rabotage" produit par l'insertion et la désorption du potassium est sans effet sur les graphites artificiels).

Il faut, à notre sens, chercher l'influence de KBr dans une mise en place des feuillets les uns par rapport aux autres, par glissement.

Nous savons que l'insertion du brome (comme celle du potassium) dans un graphite naturel, fait disparaître la variété rhomboédrique. L'insertion du brome exige donc un glissement des feuillets les uns sur les autres : il est vraisemblable que deux feuillets encadrant une couche de brome doivent être situés exactement l'un en face de l'autre.

Dans les graphites naturels le glissement nécessaire pour supprimer le décalage d'un plan graphitique par rapport à l'autre est faible. Le brome est capable de le réaliser, donc de s'insérer.

Dans un carbone non graphité il n'en est pas capable et ne s'insère pas. Les graphites artificiels représentent un cas intermédiaire.

Le potassium qui forme des composés d'insertion plus stables que ceux du brome est capable de s'insérer dans les carbones graphitables (2) et à fortiori dans les graphites. Cette insertion oblige les plans graphitiques à se disposer exactement en face les uns des autres. Lorsqu'on fait réagir un halogène de façon progressive sur C_8K par exemple, la réaction débute sur les bords : les feuillets restent en place (car ils sont tenus au centre) et sont alors "vérouillés" dans cette position par l'halogénure inclus. L'insertion du brome devient alors possible.

Si tel est le cas, on devrait supprimer le "vérouillage" en portant l'ensemble $C_8 KBr$ au point de fusion de l'halogénure. C'est ce qui a été effectivement réalisé sur un ensemble $C_8 KBr$ préparé à partir du graphite CD 8188 : après chauffage à 800° dans l'azote durant 10 minutes cet ensemble ne fixe plus que 10,1 atomes de brome pour 100 atomes de carbone.

Il semble donc bien que ce ne soit pas l'imperfection même des feuillets qui empêche le brome de s'y fixer : des feuillets très mal graphités peuvent fixer autant de brome que ceux des graphites parfaits.

CONCLUSION de la PREMIERE PARTIE

La première partie du présent travail montre que l'insertion du brome apporte des renseignements sur la structure des graphites. Lorsqu'il s'agit de graphites de même type (naturels ou apparentés par exemple) ou bien de graphites préparés dans des conditions analogues, les cycles de sorption-désorption permettent même une classification des échantillons par perfection croissante. Mais il ne semble pas que l'on puisse par ce moyen établir une classification générale. Les phénomènes d'insertion paraissent en effet liés moins à la perfection intrinsèque des plans graphitiques qu'à leur disposition réciproque, ou à leur aptitude à glisser les uns par rapport aux autres pour s'ordonner entre eux. Cette dernière ne dépend pas seulement de la planéité des feuillets, mais aussi de leurs dimensions et de la force des liaisons qui les relient entre eux sur leurs bords.

DEUXIEME PARTIE

° °
°

Etude de l'expansion des graphites sous l'action
du brome

CHAPITRE I

Etude de la dilatation apparente des graphites sous l'action du brome

Nous avons indiqué au cours du travail effectué précédemment que les différents graphites, et plus particulièrement les graphites artificiels qui se présentent généralement sous une forme géométrique déterminée, gonflaient lors de l'insertion du brome. Ce phénomène particulièrement remarquable par son ampleur pour un solide aussi rigide que le graphite n'avait pas été étudié jusqu'ici.

Le comportement du graphite lors de l'insertion pouvant préfigurer son comportement sous irradiation le C.E.A. s'est intéressé au phénomène. Nous en avons entrepris l'étude systématique.

Ces recherches ont débuté par l'étude de la dilatation apparente puisque son observation est facilement et directement accessible.

A/- Mesures des dilatations linéaires apparentes de graphites artificiels - Cycles isobares de dilatation

1 - Appareillage -

Nous nous sommes arrangés pour que les mesures de dilatation puissent être menées de pair avec celles effectuées en vue de l'établissement des cycles isobares de bromation par le procédé continu déjà vu au chapitre II de la première partie. L'appareillage utilisé est donc commun (Cf. Fig.3)

Rappelons que le dispositif de repérage des allongements se compose essentiellement de deux index : l'un fixe est accroché au triangle de suspension du graphite, l'autre mobile suit les variations de longueur de l'éprouvette de graphite à la base de laquelle il est fixé. Ces index sont des petites boules creuses, soufflées à l'une des extrémités d'un petit tube de verre, l'autre étant recourbée en forme de crochet. Pour faciliter les visées ces boules sont remplies d'un liquide coloré.

2 - Mesures

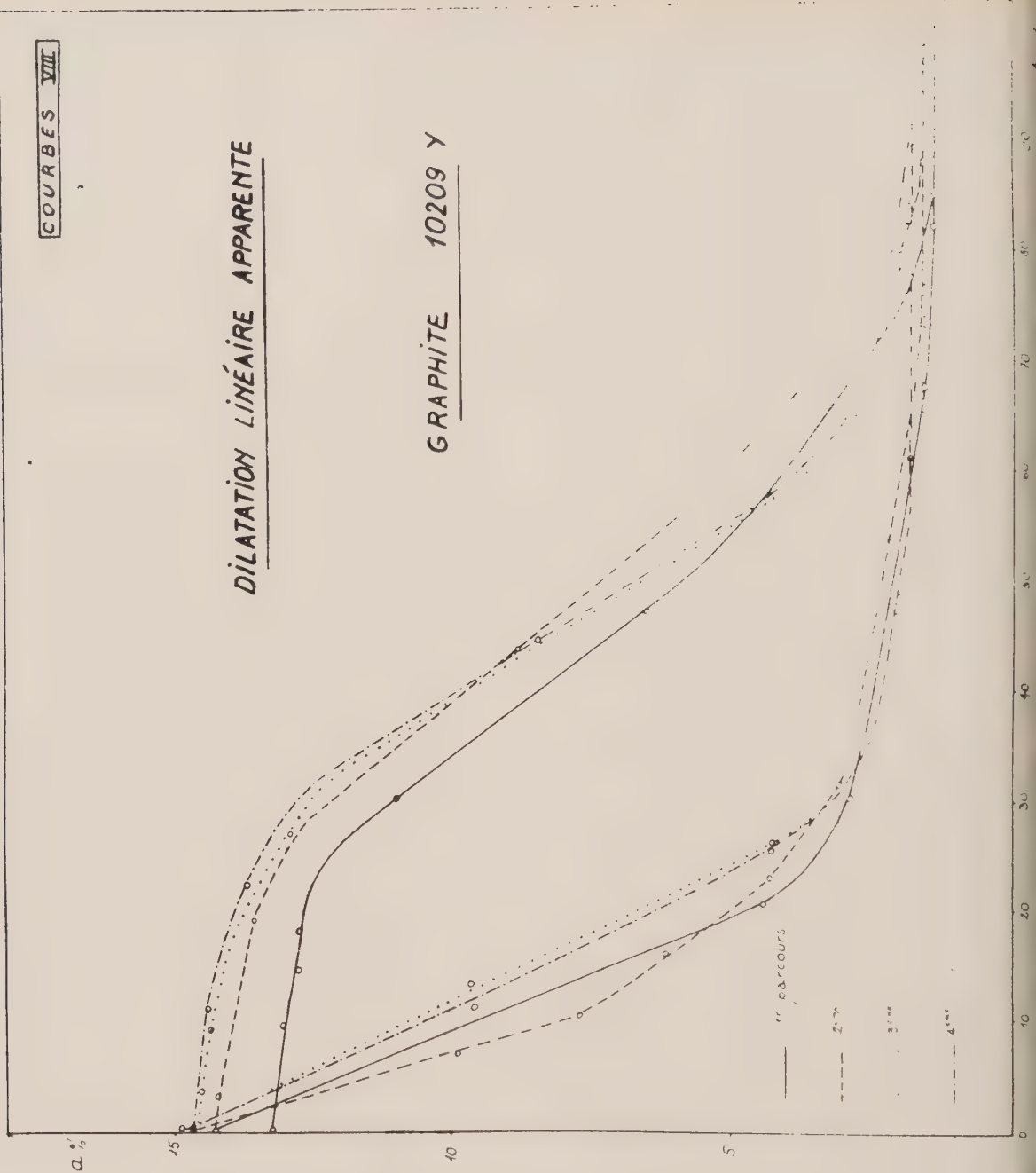
Elles consistent à déterminer l'allongement α des éprouvettes, exprimé en % de leur longueur initiale, en fonction de la différence de température $t_2 - t_1$ par visée au cathétomètre des deux index liés à chaque éprouvette.

La détermination d'une variation de longueur nécessitant quatre lectures et le cathétomètre utilisé étant au 1/20 mm les mesures sont effectuées à 0,2 % de la longueur de l'éprouvette de graphite, compte tenu de la dilatation thermique dont l'importance reste faible.

COURBES VIII

DILATATION LINÉAIRE APPARENTE

GRAPHITE 10209 Y



3 - Résultats

Ils concernent uniquement les graphites artificiels déjà mentionnés dans la première partie, fournis et façonnés par les soins du C.E.A.

Nous avons traduit les résultats sous forme de courbes qu'il nous a été impossible de reproduire toutes. On trouvera ci-jointe (courbe N°VIII) l'une d'entre elles concernant le graphite 10 209 Y et sur laquelle figurent des essais de reproductibilité dont les conclusions sont analogues à celles relatives aux taux de brome.

On constate que les courbes obtenues ont des cycles tout à fait semblables dans leur forme à ceux obtenus par bromation isobare. En particulier, on note que le phénomène n'est pas entièrement réversible, les courbes de dilatation et de contraction n'étant pas confondues et délimitant entre elles une surface d'hystérèse, et qu'il existe deux paliers correspondant, l'un à une dilatation maximum pour les valeurs de t_2 voisines de t_1 , l'autre à une dilatation "résiduelle" pour les plus fortes valeurs de t_2 .

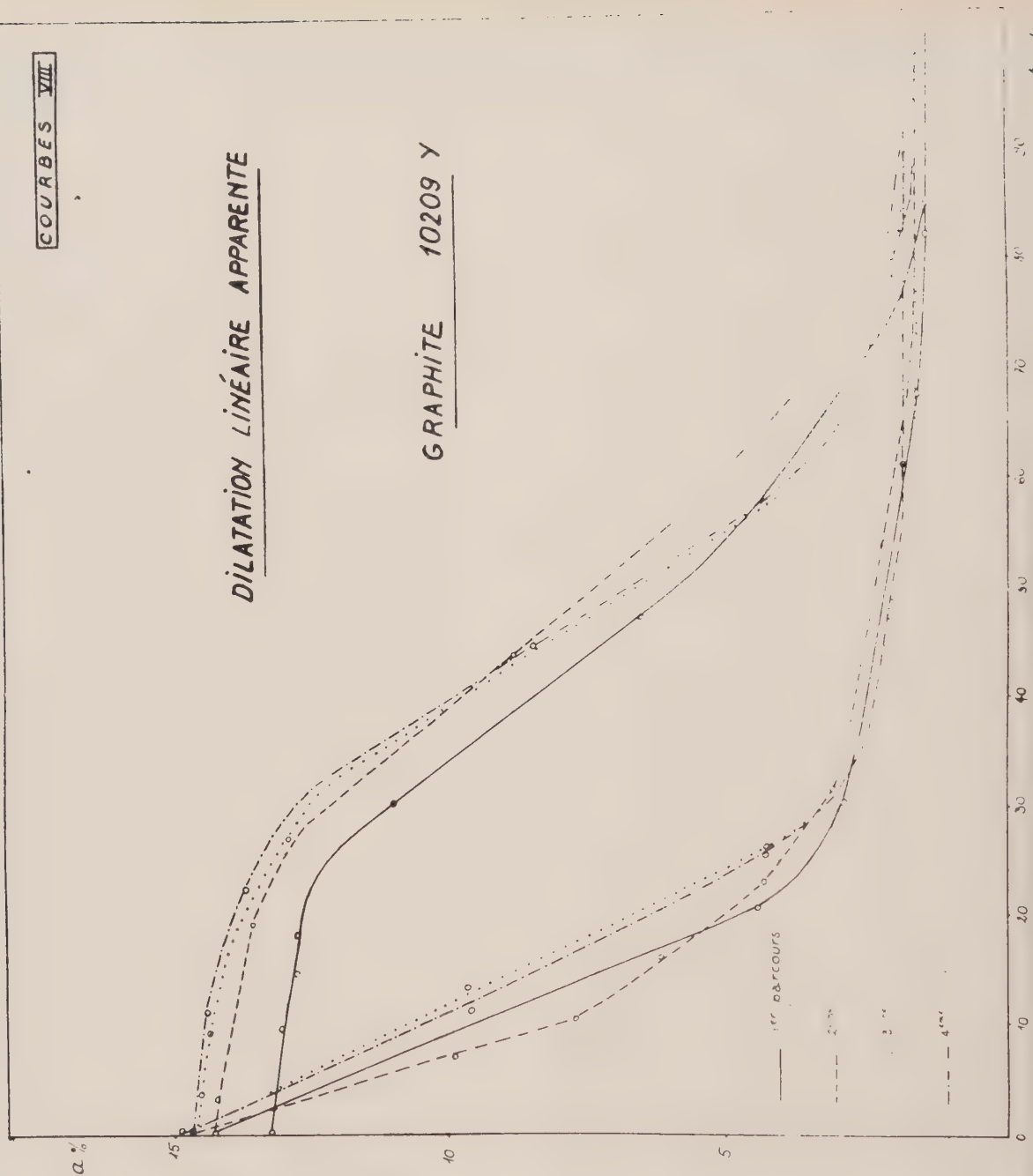
Ces cycles peuvent être caractérisés par quelques paramètres, à savoir :

- la dilatation maximum E
- la dilatation minimum e
- la pente du palier supérieur P_E exprimée en % d'allongement par degré,
- l'hystérésis moyen $H_a = \frac{\text{Surface d'hystérèse}}{E - e}$ exprimé en degré.

Les valeurs numériques de ces différents paramètres sont rassemblées dans les tableaux suivants :

DILATATION LINÉAIRE APPARENTE

GRAPHITE 10209 Y



3 - Résultats

Ils concernent uniquement les graphites artificiels déjà mentionnés dans la première partie, fournis et façonnés par les soins du C.E.A.

Nous avons traduit les résultats sous forme de courbes qu'il nous a été impossible de reproduire toutes. On trouvera ci-jointe (courbe N°VIII) l'une d'entre elles concernant le graphite 10 209 Y et sur laquelle figurent des essais de reproductibilité dont les conclusions sont analogues à celles relatives aux taux de brome.

On constate que les courbes obtenues ont des cycles tout à fait semblables dans leur forme à ceux obtenus par bromation isobare. En particulier, on note que le phénomène n'est pas entièrement réversible, les courbes de dilatation et de contraction n'étant pas confondues et délimitant entre elles une surface d'hystérèse, et qu'il existe deux paliers correspondant, l'un à une dilatation maximum pour les valeurs de t_2 voisines de t_1 , l'autre à une dilatation "résiduelle" pour les plus fortes valeurs de t_2 .

Ces cycles peuvent être caractérisés par quelques paramètres, à savoir :

- la dilatation maximum E
- la dilatation minimum e
- la pente du palier supérieur P_E exprimée en % d'allongement par degré,
- l'hystérésis moyen $H_a = \frac{\text{Surface d'hystérèse}}{E - e}$ exprimé en degré.

Les valeurs numériques de ces différents paramètres sont rassemblées dans les tableaux suivants :

GRAPHITES	E %				GRAPHITES	E %			
	X	Y	Z	Moy.		X	Y	Z	Moy.
CD 8204	23,2	22,6	11,7	19,1	CD 8I98	12,0	9,8	12,1	11,3
" 8I83	25,0		13,3	19,1	" 8I88	14,4	14,5	10,9	13,2
" 8I93	16,2		10,1	13,1	Op 454	13,8		9,3	11,5
" 10775	24,3	23,6	12,2	20,0	CD 10209	14,3	14,7	11,5	13,5
" 8I95	12,8		10,1	11,4	3247-3	2,1			
					3247-1	2,5			

Tableau 16

Dilatations maxima

GRAPHITES	e %				GRAPHITES	e %			
	X	Y	Z	Moy.		X	Y	Z	Moy.
CD 8204	1,9	1,5	1,0	1,4	CD 8I98	0,9	0,7	0,4	0,6
" 8I83	4,3		2,0	3,1	" 8I88	1,1	1,4	1,4	1,3
" 8I93	1,4		1,1	1,2	Op 454	1,0		1,3	1,1
" 10775	3,0	3,0	1,5	2,5	CD 10209	1,4	1,3	1,7	1,6
" 8I95	1,4		0,9	1,1	3247-3	1,0			
					3247-1	1,4			

Tableau 17

Dilatations minima

phites	P_E				Graphites	P_E			
	X	Y	Z	Moyen.		X	Y	Z	Moyen.
8204	0,03	0,02	0,014	0,021	CD 8I98	0,068	0,016	0,02	0,014
8I83	0,045		0,038	0,041	" 8I88	0,028	0,014	0,026	0,019
8I93	0,016		0,066	0,041	Op 454	0,045		0,046	0,045
0775	0,038	0,014	0,028	0,026	CD 10209	0,03	0,02	0,017	0,022
8I95	0,05		0,04	0,045	3247-3			0,02	
					3247-1			0,02	

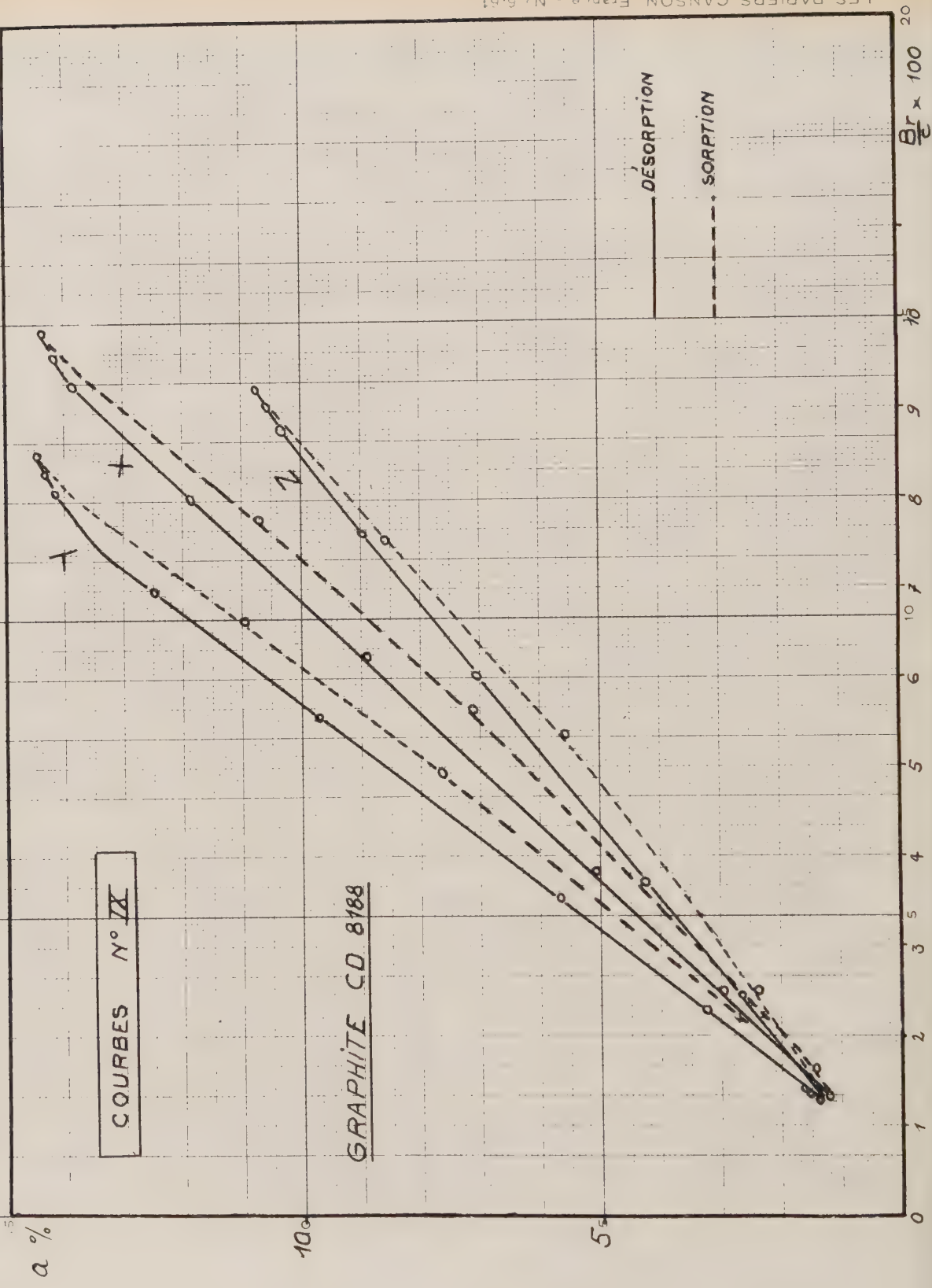
Tableau 18
Pente du Palier supérieur

phites	H_a (d°)				Graphites	H_a (d°)			
	X	Y	Z	Moyen.		X	Y	Z	Moyen.
8204	25,0	31,3	27,7	28,0	CD 8I98	32,3	29,4	29,8	30,5
8I63	26,9		24,7	25,8	" 8I88	29,1	30,9	29,9	29,9
8I93	29,0		27,4	28,2	Op 454	30,7		26,8	28,7
0775	25,6	30,6	30,0	28,7	CD 10209	29,0	30,7	31,5	30,4
8I95	32,0		28,3	30,1	3247-3			45,5	
					3247-1			45,9	

Tableau 19
Hystérésis moyennes

On notera que les valeurs des paramètres consignés dans ces tableaux varient :

- d'une part avec les directions OX, OY, OZ d'un même graphite, en particulier les dilatations maxima sont en général nettement plus faibles suivants Z qui est l'axe de filage, que suivant X et Y pour lesquels cependant elles restent inégales.



- d'autre part avec la nature du graphite et par analogie avec ce que nous avons dit dans la première partie on peut dire que les paramètres caractéristiques précédents, sauf peut-être e, sont liés à la texture de leur échantillon de graphite respectif.

B/- Relation entre la dilatation linéaire apparente et le taux de brome.

Puisqu'il existe une similitude entre les cycles de bromation et de dilatation et qu'on peut mettre en parallèle leurs paramètres caractéristiques, il doit y avoir une relation simple entre la quantité de brome inséré et l'allongement qu'elle provoque. C'est ce que nous avons essayé d'établir en portant sur un diagramme l'allongement α en fonction du taux de brome $\frac{\text{Br}}{\text{C}} \times 100$, pour tous les graphites étudiés.

Toutes les courbes obtenues sont analogues à celles reproduites ci-contre (courbes N°IX) et concernant le graphite CD 8I88 : on obtient un faisceau de droites correspondant aux directions rectangulaires OX, OY, OZ. Les courbes relatives à la désorption du brome ne diffèrent que faiblement de celles relatives à la sorption qui sont un peu moins régulières. Elles ont tendance à s'incurver légèrement à leur extrémité ou interviennent vraisemblablement des phénomènes d'adsorption.

L'existence du composé intermédiaire de formule idéale C_{16}Br signalée par HEROLD (4) pour les graphites naturels n'est marquée par aucun changement de pente. Selon J. MAIRE et J. MERING (3) ce composé existe aussi pour les graphites artificiels.

On note, en outre, que les droites représentatives ne passent pas par l'origine. Si on les extrapole jusqu'à l'axe des allongements, on obtient une ordonnée à l'origine négative. Ceci pourrait signifier que si l'on était en mesure d'extraire tout le brome l'éprouvette serait plus courte qu'avant l'insertion. Autrement dit, il semble bien y avoir une déformation permanente du graphite après insertion. Cette déformation varie suivant les graphites et les directions OX, OY, OZ d'un même échantillon. En moyenne elle est de l'ordre de 0,6 % à 0,8 %. Cette déformation pourrait être due à un resserrement des pores.

Parallèlement à cette étude signalons celle d'ARRAGON et BERTHLER (24) consistant à mesurer la déformation du graphite nucléaire sous compression. Après un cycle compression-décompression, reproductible seulement après un certain nombre de parcours comme dans le cas de la bromation, ils constatent eux aussi une déformation permanente qui serait due à une modification des faces internes non élastiques du graphite et dont l'ordre de grandeur varie avec la nature du graphite ainsi qu'avec l'orientation et l'intensité de la force de compression maximum (0,6 % pour 10^8 dynes/cm²)

La pente des droites précédentes nous permet de définir un nouveau paramètre : le coefficient de dilatation linéaire au brome α_{Br} . Il est exprimé en allongement a par atome de brome/100 atomes de carbone. Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les coefficients α_{Br} pour les différentes éprouvettes étudiées.

Graphites	α_{Br}			Graphites	α_{Br}		
	X	Y	Z		X	Y	Z
CD 8204	2,22	2,23	1,2	CD 8I98	1,42	1,12	1,35
" 8I83	2,34		1,2	" 8I88	1,59	1,93	1,21
" 8I93	1,54		0,96	Op 454	1,02		1,74
" 10775	2,44	2,43	1,27	CD 10209	1,81	1,75	1,39
" 8I95	1,38		1,08	3247-3	0,96		
				3247-1	1,05		

Tableau 20

C/- Comparaison entre la dilatation thermique linéaire des graphites et leur expansion par insertion de brome

Les valeurs du coefficient de dilatation thermique linéaire, mesurées entre 20 et 300° pour chaque éprouvette de graphite sont indiquées ci-après :

Graphites	$\alpha \cdot 10^6$			Graphites	$\alpha \cdot 10^6$		
	X	Y	Z		X	Y	Z
CD 8204	3,09	3,16	1,09	CD 8I98	3,41	3,29	2,52
" 8I83	2,92		1,17	" 8I88	3,32	3,66	2,52
" 8I93	2,86		1,04	Op 454	2,61		3,59
" 10775	3,32	3,25	2,61	CD 10209	3,27	3,25	2,61
" 8I95	3,36		2,66	3247-3	5,00		
				3247-1	4,94		

Tableau 21

Il nous a semblé intéressant de comparer ce coefficient de dilatation thermique au coefficient α_{Br} défini précédemment. Pour cela nous avons formé le rapport $\frac{\alpha}{\alpha_{Br}}$ et les valeurs obtenues sont consignées ci-dessous :

Graphites	$\frac{\alpha \cdot 10^6}{\alpha \cdot \beta_r}$			Graphites	$\frac{\alpha \cdot 10^6}{\alpha \cdot \beta_r}$		
	X	Y	Z		X	Y	Z
CD 8204	1,38	1,41	0,91	CD 8I98	2,4	2,93	1,86
" 8I83	1,25		0,97	" 8I88	2,08	1,9	2,08
" 8I93	1,85		1,08	Op 454	2,56		2,06
" 10775	1,36	1,21	0,87	CD 10209	1,8	1,85	1,88
" 8I95	2,43		2,46				
				3247 - 3		5,2	
				3247 - 1		4,7	

Tableau 22

Ainsi pour certains graphites (CD 10209, CD 8I88) les pentes des courbes allongement-taux de brome sont sensiblement proportionnelles aux coefficients de dilatation thermique relatifs aux mêmes directions. Pour d'autres échantillons cette proportionnalité ne se vérifie pas.

D/- Détermination des dilatations cubiques apparentes par fixation de brome.

L'augmentation apparente de volume sous l'action du brome a été déterminée ici pour des graphites artificiels que nous avons déjà étudiés et dont nous connaissons les valeurs E et e des dilatations maximum et minimum suivant les 3 axes OX , OY , OZ . Il est alors simple de calculer l'augmentation de volume apparente ΔV_a d'un parallélépipède de graphite dont les arêtes sont X , Y , Z . Si ΔX , ΔY , ΔZ , sont les dilatations linéaires correspondantes on aura bien évidemment :

$$\Delta V_a = (X + \Delta X) (Y + \Delta Y) (Z + \Delta Z) - XYZ \text{ avec :}$$

$$\begin{cases} \Delta X = E.X \\ \Delta Y = E.Y \\ \Delta Z = E.Z \end{cases} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{dans le cas de la} \\ \text{saturation} \end{array} \right.$$

$$\text{et} \quad \begin{cases} \Delta X = e.X \\ \Delta Y = e.Y \\ \Delta Z = e.Z \end{cases} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{dans le cas de la} \\ \text{fixation résiduelle} \end{array} \right.$$

Les valeurs mentionnées dans les tableaux ci-après ont été obtenues en posant $X=Y=Z=10$ cm.

Outre les valeurs de ΔV_a nous avons fait figurer les volumes de brome v_{Br} correspondants, responsables de cette augmentation. Ils sont calculés à l'aide de la formule suivante :

$$v_{Br} = \frac{B(ou R)}{100} \times \frac{\delta_a \times 10^3}{d_{20}} \times \frac{80}{12}$$

où δ_a est la densité apparente du graphite
 d_{20} la densité du brome à 20°

<u>GRAPHITES</u>	ΔV_a (cm ³)	v_{Br} (cm ³)	$\frac{\Delta V_a}{v_{Br}}$
CD 8198	378,5	324,3	1,16
" 8188	452,5	338,0	1,33
" 10209	461,7	322,8	1,43
" 10775	723,7	376,0	1,92
" 8204	687,1	349,0	1,97

Tableau 23

Dilatation cubique apparente et volume de brome
à saturation

<u>GRAPHITES</u>	ΔV_a (cm ³)	v_{Br} (cm ³)	$\frac{\Delta V_a}{v_{Br}}$
CD 8198	18,0	41,4	0,43
" 8188	38,0	48,5	0,78
" 10209	48,7	46	1,05
" 10775	76,8	42,6	1,80
" 8204	43,5	32,5	1,33

Tableau 24

Dilatation cubique apparente et volume de brome
résiduel

Le rapport $\frac{\Delta v_a}{v_{Br}}$ nous montre qu'en général les graphites artificiels subissent une augmentation de volume apparente supérieure au volume de brome qui l'a produite. Remarquons que l'ordre croissant des valeurs de $\frac{\Delta v_a}{v_{Br}}$ est à peu près le même pour les composés saturés que pour les composés résiduels et que cet ordre, hormis CD 8188, est celui des "écarts moyens $\bar{v}^n$ " qui nous ont servi dans la première partie (Chapitre II) à chiffrer l'homogénéité des échantillons de graphite. Autrement dit, il semblerait que plus un graphite est homogène, plus le rapport $\frac{\Delta v_a}{v_{Br}}$ est faible. Nous verrons, ultérieurement, après une étude v_{Br} de la dilatation réelle, comment nous pouvons interpréter ces résultats.

CHAPITRE II

Etude de la dilatation vraie des graphites sous l'action du brome

Nous avons tout d'abord examiné l'expansion réelle dans le cas particulier des composés saturés car ceux-ci sont bien connus et les conditions expérimentales sont notoirement simplifiées.

A/- Augmentation vraie du volume dans le cas de la saturation.

La détermination de cette augmentation peut être obtenue par deux voies différentes à savoir :

- par le calcul à partir des paramètres cristallins.
- par mesure pycnométrique.

1.- Calcul de l'augmentation vraie à partir des paramètres

a)- Dans le cas du graphite naturel le composé saturé C_8Br a une structure telle qu'un intervalle sur deux entre les feuillets est vide, tandis que l'autre est occupé par une double couche d'atomes de brome. Les écartements correspondants des feuillets sont $3,35 \text{ \AA}$, comme dans le graphite, et $7,05 \text{ \AA}$ (Données de RUDORFF (25)). Après insertion du brome le paramètre c du graphite est donc multiplié par le facteur :

$$\frac{3,35 + 7,05}{2 \times 3,35} = 1,55$$

Le paramètre a variant peu, le rapport des volumes du composé et du graphite est donc 1,55 et l'augmentation vraie du volume est de 55%

Il est intéressant de la comparer avec le volume du brome inséré.

Ainsi 8 atomes-grammes de graphite occupent un volume de :

$$\frac{96}{2,26} = 42,4 \text{ cm}^3 \text{ (La densité réelle du graphite est voisine de 2,26)}$$

L'augmentation de volume par insertion de brome est :

$$42,4 \times 0,55 = 23,3 \text{ cm}^3$$

Cette augmentation est due à l'insertion de 1 atome-gramme de brome qui occupe un volume :

$$v_{\text{Br}} = \frac{79,91}{3,155} = 25,3 \text{ cm}^3$$

(3,155 étant la densité du brome à 10° température des mesures pycnométriques ultérieures)

a :

$$\frac{\Delta V_r \text{ (paramètre)}}{v_{\text{Br}}} = \frac{23,3}{25,3} = 0,921$$

b) Dans le cas des graphites artificiels on n'atteint pas la formule idéale C_8Br pour le composé saturé. Si on admet, ce qui est vraisemblable, que le remplissage de l'édifice carboné se fait par couches entières, mais en plus faible proportion que pour les graphites naturels, le rapport $\frac{\Delta V_r \text{ (paramètres)}}{v_{\text{Br}}}$ conservera sa valeur de 0,921.

2.- Détermination de l'augmentation de volume vraie par mesure pycnométrique

Le liquide pycnométrique est le brome lui-même si bien que le composé saturé est formé in situ dans le pycnomètre.

a)-appareillage

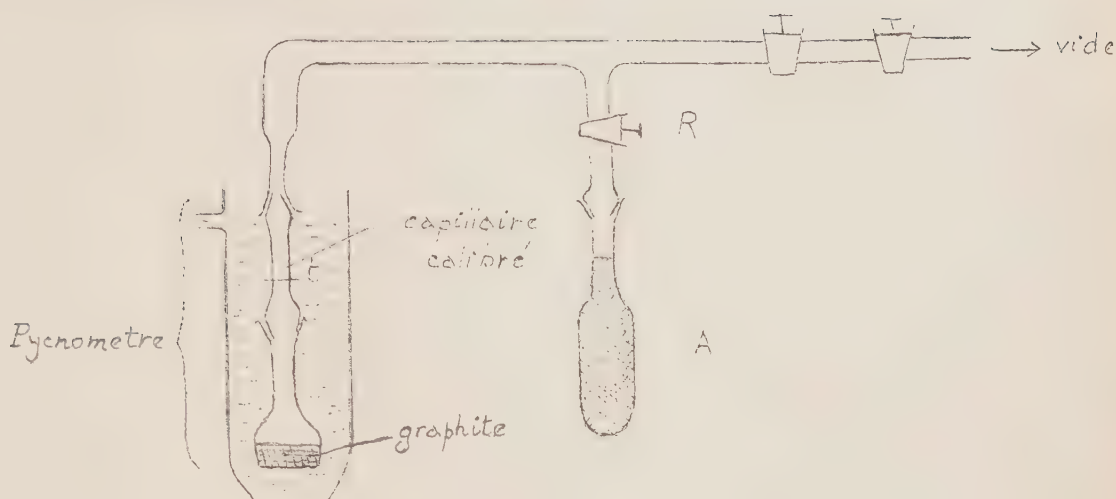


Fig. 11

Le pycnomètre proprement dit se compose d'une fiole de 7 cm³ environ terminée par un rodage et d'un tube capillaire calibré qui s'adapte d'une part sur la fiole et, d'autre part, sur le reste de l'appareillage. Un trait de repère t définit un volume V qu'on a pris soin d'étalonner. Ce pycnomètre peut être mis indifféremment en communication soit avec le réservoir de brome A, soit avec la trompe à eau. Les joints et robinets sont lubrifiés à la graisse de silicones.

b)- Mode opératoire

Les mesures portent sur des échantillons de graphites utilisés au cours d'expériences précédentes et se trouvant à l'état de composés résiduels dont on introduit une masse connue dans le pycnomètre. Celui-ci est fixé sur le reste de l'appareil. On le refroidit par un courant d'eau froide (10°C) et on ouvre le robinet R après avoir fait le vide à la trompe à eau dans l'appareil. Le brome distille dans le pycnomètre, s'insère dans le composé résiduel et en chasse les gaz. On continue la distillation jusqu'à ce que le niveau du brome atteigne le trait de repère t , et en pompant à intervalles de temps réguliers les gaz chassés du graphite.

c)- Calcul de l'augmentation de volume des graphites

L'expression suivante donne le volume du graphite saturé de brome :

$$v = V - \frac{1}{d_{10}} \left\{ M - m - m_1 \left(1 + \frac{B}{15+R} \right) \right\}$$

où V est le volume du pycnomètre jusqu'au trait de repère.
 d_{10} la densité du brome à 10°

M la masse du pycnomètre après remplissage au brome

m la masse du pycnomètre vide

m_1 la masse du composé résiduel engagé

et nous rappelons que B et R sont respectivement les taux de brome maximum et résiduel exprimés en atomes de brome pour 100 atomes de carbone.

D'autre part, le volume du graphite vierge correspondant est :

$$v_o = \frac{m_1}{2,26} \left(\frac{15}{15+R} \right)$$

Tous les termes de v et v_o étant connus ou déterminés expérimentalement on peut en tirer l'augmentation de volume de 1000 cm³ de graphite vierge soit :

$$\Delta V_r \text{ (pycnométrie)} = 10^3 \frac{v - v_o}{v_o}$$

correspondant à un volume de brome inséré tel que :

$$v_{Br} = \frac{B}{100} \times \frac{2,26 \times 10^3}{d_{10}} \times \frac{80}{12}$$

Nous pouvons donc former le rapport $\frac{\Delta V_r \text{ (pycnométrie)}}{v_{Br}}$

d)- Résultats

Pour chaque graphite nous avons effectué trois mesures au pycnomètre. Les résultats concordaient entre eux à moins de 1 % près. Le tableau suivant donne les valeurs moyennes :

GRAPHITES	Δv_r (pycno.)	v_{Br}	$\frac{\Delta v_r}{v_{Br}}$ (pycno.)
Graphite naturel	607,9	667,4	0,912
<u>Graphites artificiels</u>			
CD 8204	511,2	515,9	0,990
" 10775	464,1	472,8	0,982
" 8188	439,4	435,4	1,009

Tableau 25

Finalement nous pouvons établir le tableau récapitulatif suivant où figure le rapport $\frac{\Delta v}{v_{Br}}$ déterminé suivant 3 méthodes différentes.

GRAPHITES	$\frac{\Delta v_a}{v_{Br}}$	$\frac{\Delta v_r}{v_{Br}}$ (pycno)	$\frac{\Delta v_r}{v_{Br}}$ (param.)
Graphite naturel	non mesuré (dislocation)	0,91 ₂	0,921
<u>Graphites artificiels</u>			
CD 8204	1,97	0,99 ₀	0,921
" 10775	1,92	0,98 ₂	0,921
" 8188	1,33	1,00 ₉	0,921

Tableau 26

Les mesures pycnométriques montrent que les dilata-tions vraies des graphites sont proches des valeurs cal-culées à partir des paramètres dans le cas du graphite naturel. Elles sont plus élevées pour les graphites artifi-ciels, l'excès sur la valeur calculée pouvant atteindre 9 %. Ces différences s'expliquent en partie par l'incertitude sur le taux maximum de brome : la valeur B utilisée dans les calculs est sans doute trop faible, nous avons vu qu'elle a été obtenue en plaçant les graphites dans la vapeur de brome, alors qu'au cours des mesures pycnométriques ils sont immer-gés dans le brome liquide.

Il est également probable que notre hypothèse, à savoir que l'insertion se fait par couches entières, mais moins nombreuses que pour les graphites naturels n'est pas entièrement vérifiée.

Quoi qu'il en soit, l'augmentation apparente de volume ΔV_a des graphites est très supérieure à leur augmentation réelle ΔV_r (pycnométrie) le rapport des accroissements variant de 1,4 à 2,2.

3)- Essai d'interprétation

a) lorsqu'on fait agir le brome sur un bloc de graphite naturel ou sur une pastille, ceux-ci se désagrègent en lamelles de plus ou moins grandes dimensions qui sont forte-ment orientées. La bromation d'un cristal unique de graphite n'entraînerait pas de désagrégation. On peut penser alors qu'une pastille faite de monocristaux ayant même orientation (si on pouvait la réaliser) ne serait pas non plus disloquée. L'augmentation apparente et l'augmentation réelle de volume seraient les mêmes.

b) dans les pastilles pratiquement réalisées les cris-tallites sont orientés en tout sens.

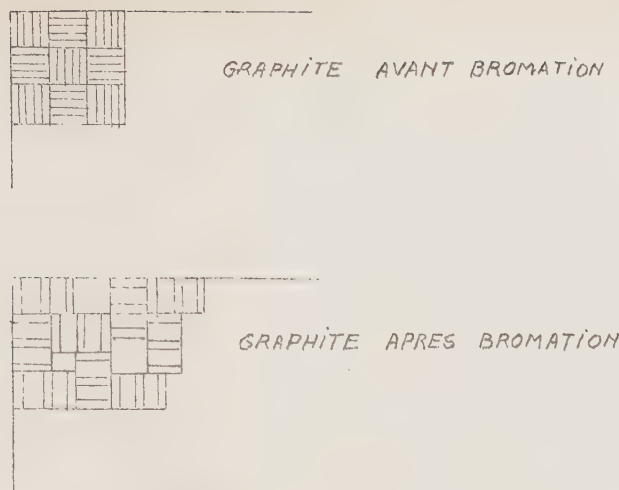


Fig.12

La bromation entraîne forcément une augmentation apparente de volume plus élevée que l'augmentation vraie car il se crée des espaces vides (figure 12) provoquant la dislocation que l'on observe.

c) dans les graphites artificiels les cristallites sont aussi orientés dans des directions diverses ce qui explique comme précédemment que $\frac{\Delta V_a}{V_{Br}}$ est supérieur à $\frac{\Delta V_r}{V_{Br}}$ (pycnométrie).

Mais ces graphites n'étant pas compacts il est raisonnable d'admettre que les pores absorbent une partie de la dilatation de sorte que la dislocation est évitée. D'ailleurs on peut noter qu'au cours de la dilatation thermique, pour la même raison, l'accroissement apparent de volume est plus faible que l'accroissement vrai calculé à partir de la variation des paramètres cristallins.

Le tableau suivant montre cependant que $\frac{\Delta V_a}{V_{Br}}$ ne varie pas régulièrement en fonction de la densité apparente.

Graphite	$\frac{\Delta V_a}{V_{Br}}$	d_a
CD 8204	1,97	1,57
CD 10775	1,92	1,76
CD 8I88	1,33	1,72

Tableau 27

Un autre facteur intervient donc en même temps que la porosité. On peut penser qu'il s'agit de l'orientation des cristallites parallèlement à l'axe de filage. Lorsqu'elle est très marquée, la dilatation est dissymétrique donc moins facilement absorbée par les pores que pour des échantillons plus homogènes et par conséquent on devrait observer pour les graphites correspondants une nette différence entre leurs expansions apparente et réelle. C'est ce que nous avons effectivement constaté en utilisant par exemple :

- des mesures de susceptibilité magnétique faites perpendiculairement ($\perp$) et parallèlement ($\parallel$) au sens du filage.

- ou les expansions linéaires thermiques.

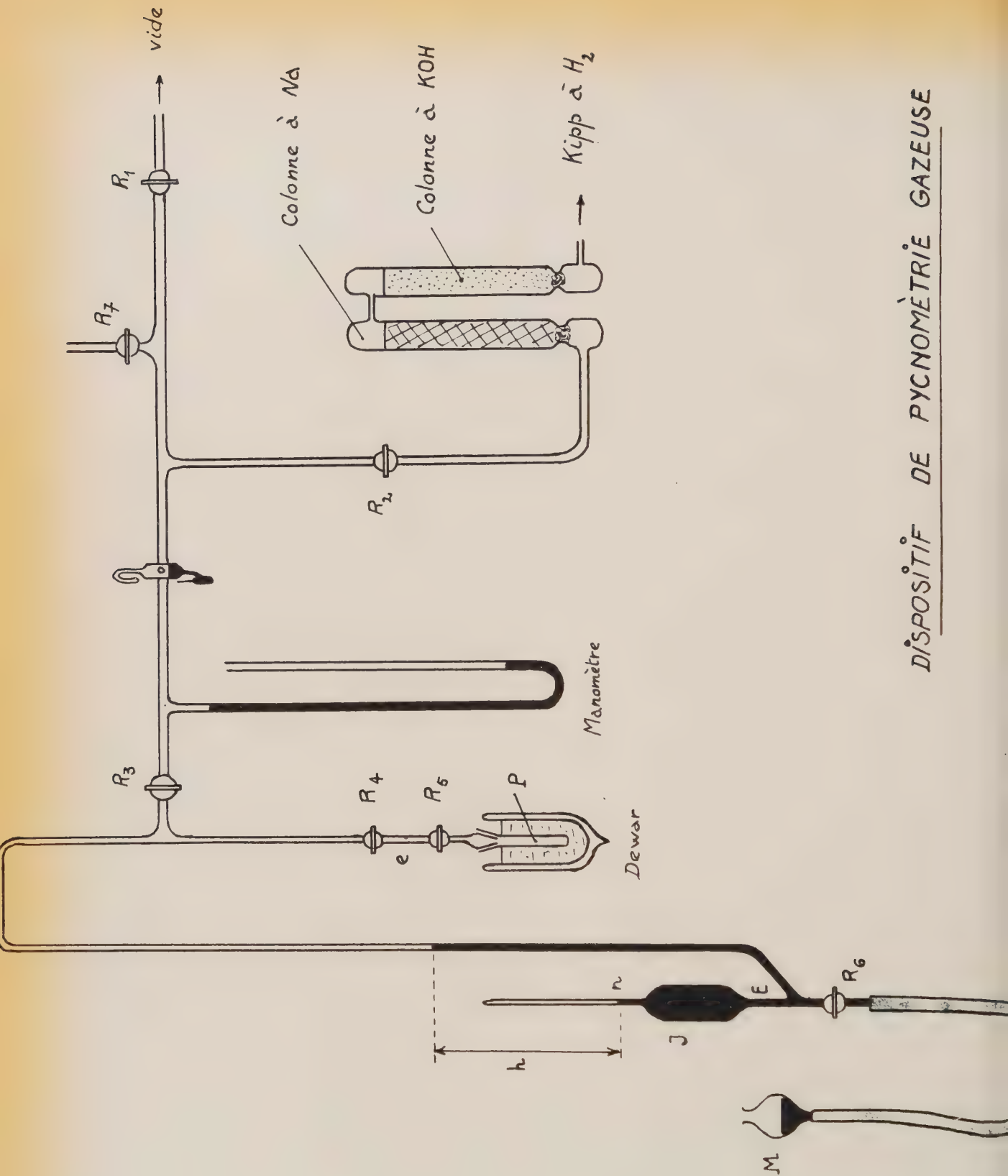
Les valeurs numériques suivantes montrent que le degré d'orientation augmente quand on passe du graphite 8I88 au graphite 8204. Le tableau 26 indique qu'il en est de même pour les différences entre les expansions apparente et réelle correspondantes

GRAPHITES	$\chi \cdot 10^6 \text{ em/g}$		$\alpha_{20}^{300} \cdot 10^6 / ^\circ\text{C}$		
	$\parallel$	$\perp$	X	Y	Z
CD 8204	5,14	7,97	3,09	3,14	1,09
CD 10775	5,12	7,85	3,32	2,68	1,11
CD 8I88	6,20	7,26	3,32	3,66	2,52

Tableau 28

B/ - Augmentation vraie du volume pour des taux de brome inférieurs à B - Pycnométrie gazeuse

La pycnométrie dans le brome nous a permis de déterminer l'augmentation de volume vrai du graphite dans le cas particulier de la saturation. Afin d'avoir une vue plus générale du phénomène il nous a fallu étendre la mesure à tous les composés lamellaires ; mais alors, il



DISPOSITIF DE PYCNOMÉTRIE GAZEUSE

devenait évident que le brome liquide ne pouvait plus servir de liquide pycnométrique, et pour des raisons de simplicité et de commodité nous l'avons remplacé par un gaz aussi parfait que possible, soit l'hydrogène.

Le principe de cette méthode consiste à transformer les fluctuations du volume libre (volume total - volume du graphite bromé) du pycnomètre en variations de pression d'un même volume de gaz.

Appareillage -

Comme le montre le schéma ci-contre, il comprend :

- une jaugue I dont le capillaire comporte un trait de repère n et pouvant être mise en relation avec un réservoir à mercure M.

- un volume "étalon" e, délimité par les robinets R_4 et R_5
- un pycnomètre P muni d'un rodage femelle et adjacent à e
- un groupe à vide (pompe à palettes + pompe à diffusion de mercure)
- un générateur à hydrogène sec composé d'un kipp et de deux colonnes desséchantes, l'une à potasse, l'autre à sodium
- des organes annexes de contrôle : un vacustat et un manomètre à mercure

Toutes les canalisations sont isolées à la ficelle d'amiante afin de réduire l'influence des variations de température, les régions qui doivent subir des visées étant sous gaine d'aluminium amovible.

Mise en oeuvre :

- Le pycnomètre contenant l'échantillon de graphite bromé est plongé dans de l'azote liquide (pour éviter tout départ de brome vers la pompe). Tous les robinets étant ouverts sauf R_2 , R_6 et R_7 , le niveau de mercure étant en-dessous de E, on fait le vide dans l'appareil.

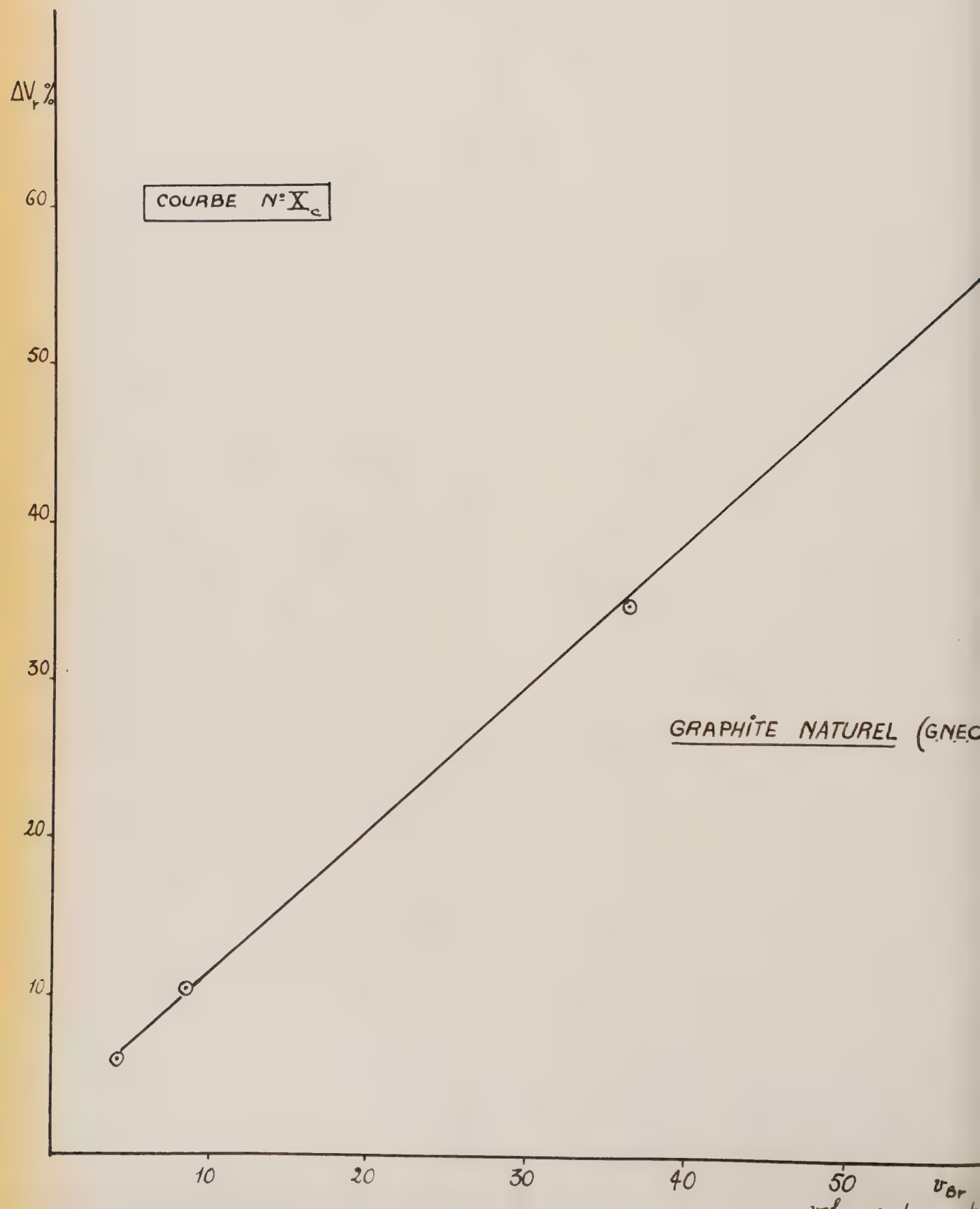
- Le vase Dewar dans lequel plonge le pycnomètre contenant maintenant le mélange acétone-neige carbonique (pour diminuer au maximum la tension de vapeur des composés lamellaires sans provoquer un trop grand abaissement de température) on ferme R_5 et R_1 , on ouvre R_2 afin de remplir tout l'appareil d'hydrogène sauf le pycnomètre. On ouvre R_2 .
- On ouvre et referme R_7 afin d'amener la pression de l'hydrogène à la pression atmosphérique, on contrôle au manomètre.
- On ferme R_4 et on refait le vide dans l'appareil en ouvrant R_1 , sauf dans e où est enfermé un certain volume d'hydrogène sous pression atmosphérique.
- On ouvre puis referme R_5 ce qui a pour résultat d'abaisser la pression de e à une valeur fonction du volume libre du pycnomètre.
- R_3 étant fermé on ouvre R_4
- On ouvre R_6 et à l' aide de M on fait monter le mercure dans I jusqu'au niveau n, tandis que R_3 étant ouvert on fait le vide dans le reste de l'appareil.

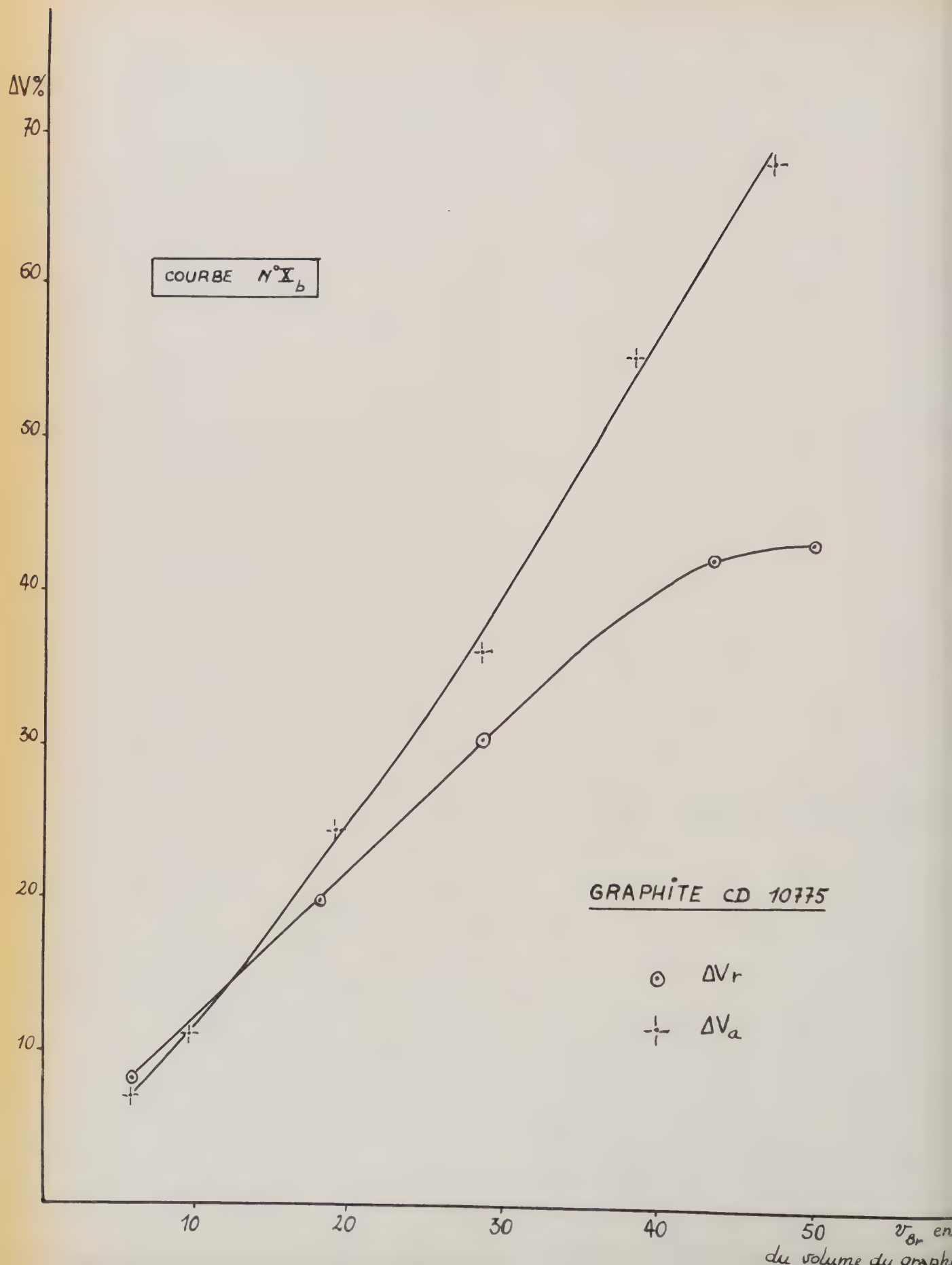
La différence de niveau h du mercure dans la jauge et le tube latéral donne la pression de l'hydrogène contenu alors dans I. On voit que cette pression est fonction du volume occupé dans le pycnomètre.

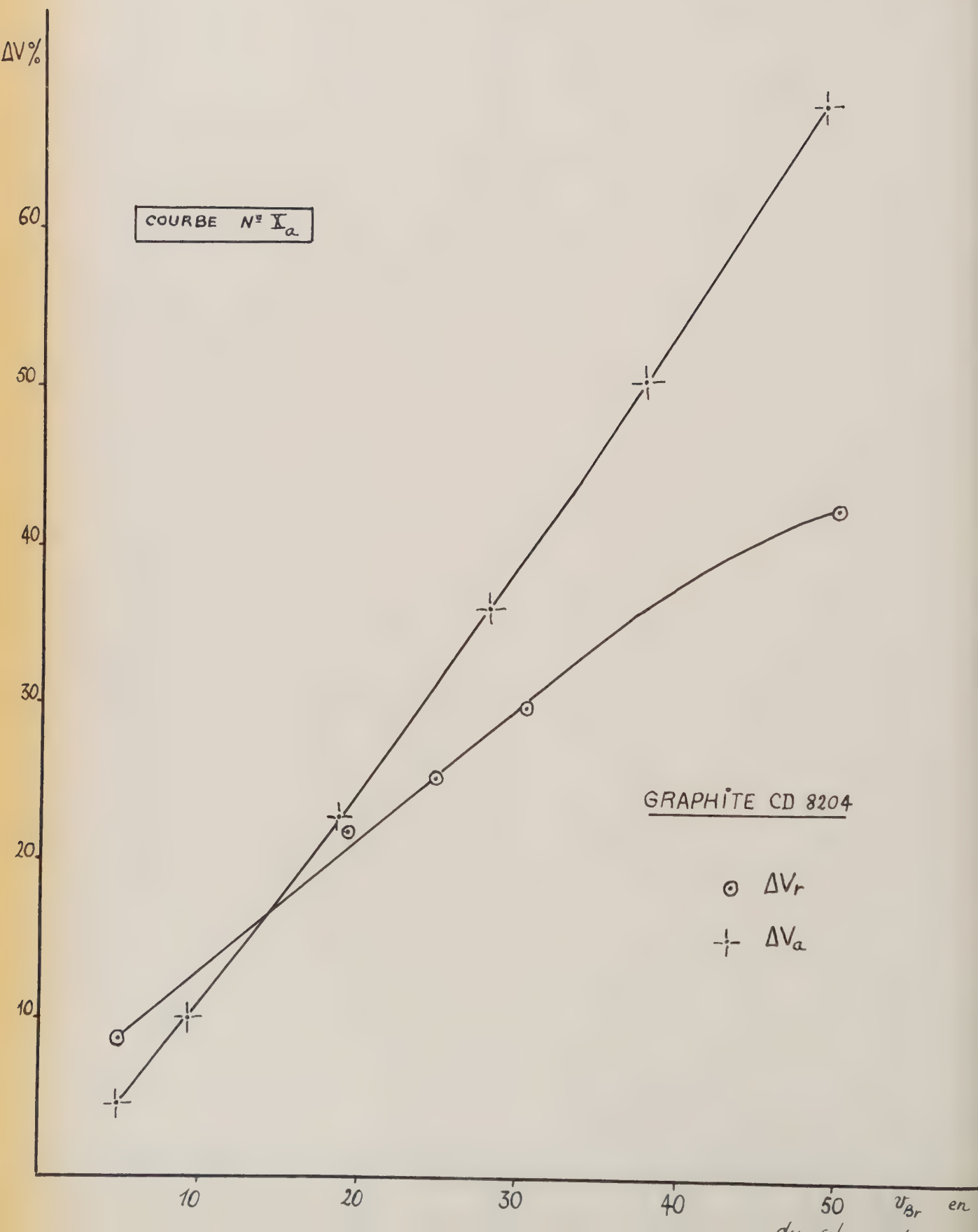
Détermination d'un volume

- x le volume occupé par le graphite bromé
 - h_x la pression correspondante dans I
- soient
- h_o la pression obtenue dans le cas du pycnomètre plein jusqu'à R_5
 - p le volume du pycnomètre jusqu'à R_5
- nous avons alors la relation :

$$x = p + e \left(1 - \frac{h_o}{h_x} \right)$$







Le volume à déterminer est donc inversement proportionnel à la pression h lue au cathétomètre au 1/20 mm. Si donc, au préalable, on détermine les valeurs de h pour des volumes connus de mercure placés dans le pycnomètre, le diagramme obtenu en portant les valeurs de $\frac{1}{h}$ en fonction de ces volumes est une droite. Cette "droite étalon" nous permet ensuite de connaître immédiatement un volume inconnu x de composé graphite-brome connaissant la pression h_x correspondante.

Résultats

Les mesures ont été effectuées pour trois graphites, deux artificiels : 8204, 10775 et un naturel du G.N.E.C. Les résultats sont représentés par les courbes N°X a,b,c, ci-jointes où nous avons porté l'augmentation de volume ΔV_r en fonction du volume du brome inséré, exprimés en % du volume initial du graphite.

Les ordonnées des points représentatifs sont une moyenne entre 5 mesures dont les écarts par rapport à elle ne dépassent pas 1 %.

- a) Pour le graphite naturel il y a sensiblement proportionnalité entre l'augmentation de volume et la quantité de brome fixé, le rapport $\frac{\Delta V_r}{V_{Br}}$ étant légèrement inférieur à l'unité. Toutefois, aux faibles teneurs (inférieures à 3 %) ΔV_r croît plus rapidement en fonction de V_{Br} . On peut admettre que l'ionisation du brome, élevée pour les faibles teneurs, diminue rapidement jusque vers 3 % de brome en volume mais reste à peu près constante dans tout l'intervalle des compositions.
- b) Pour les graphites artificiels les droites $V_{Br} = f(v_{Br})$ s'incurvent aux teneurs élevées en brome. Il est raisonnable de penser que les intervalles entre feuillets bien graphités se remplissent en premier lieu. Les portions incurvées des courbes correspondent donc au remplissage de couches entre feuillets imparfaits. On peut alors

expliquer la faible dilatation aux teneurs élevées soit par une ionisation plus faible du brome, soit par l'existence de liaisons entre feuillets assez fortes pour s'opposer à leur écartement.

Mais il est également possible que, pour les teneurs élevées, la fixation du brome corresponde, non à une insertion mais au remplissage de pores, celui-ci se faisant sans augmentation de volume.

Enfin on constate que, pour une teneur voisinant 15% en volume de brome, la courbe représentative de ΔV_a coupe celle de ΔV_r . En deçà de cette concentration on a : $\Delta V_a < \Delta V_r$, ce qui pourrait signifier qu'aux taux de brome relativement faibles la dilatation des cristallites serait absorbée par les pores du graphite.

CONCLUSION de la DEUXIEME PARTIE

La pycnométrie dans le brome liquide et surtout la pycnométrie gazeuse ont permis de compléter les données des rayons X sur la dilatation des cristallites de graphite lors de l'insertion du brome : on a pu étudier le phénomène depuis des teneurs faibles jusqu'à la saturation.

D'autre part, on a mesuré l'allongement d'éprouvettes de graphite artificiel taillées suivant trois directions perpendiculaires. Des différences importantes ont été observées entre ces directions, principalement entre l'axe de filage et les directions perpendiculaires.

Ces mesures ont permis de calculer l'augmentation apparente de volume du graphite lors de l'insertion du brome. Celle-ci est supérieure à l'augmentation réelle pour les teneurs élevées en brome, mais, semble-t-il, inférieure aux faibles teneurs.

Il s'agit d'un phénomène complexe, dans lequel peuvent intervenir l'absorption de la dilatation des cristallites par les pores du graphite (pour les dilatations faibles) et la création de pores nouveaux (aux fortes dilatations). L'homogénéité des graphites y joue un rôle essentiel.

TROISIEME PARTIE

Etudes annexes sur les complexes irréversibles
graphite-brome

Nos recherches sur les complexes irréversibles ou "composés résiduels" graphite-brome ont été effectuées en essayant de modifier leur teneur en halogène. 3 possibilités se sont offertes à nous, à savoir :

- l'augmentation du taux résiduel normal R en vue d'obtenir des "composés résiduels riches".
- la débromation.
- la formation de "composés résiduels pauvres" (teneur en brome inférieure à la normale) par bromation ménagée d'un graphite vierge.

CHAPITRE I

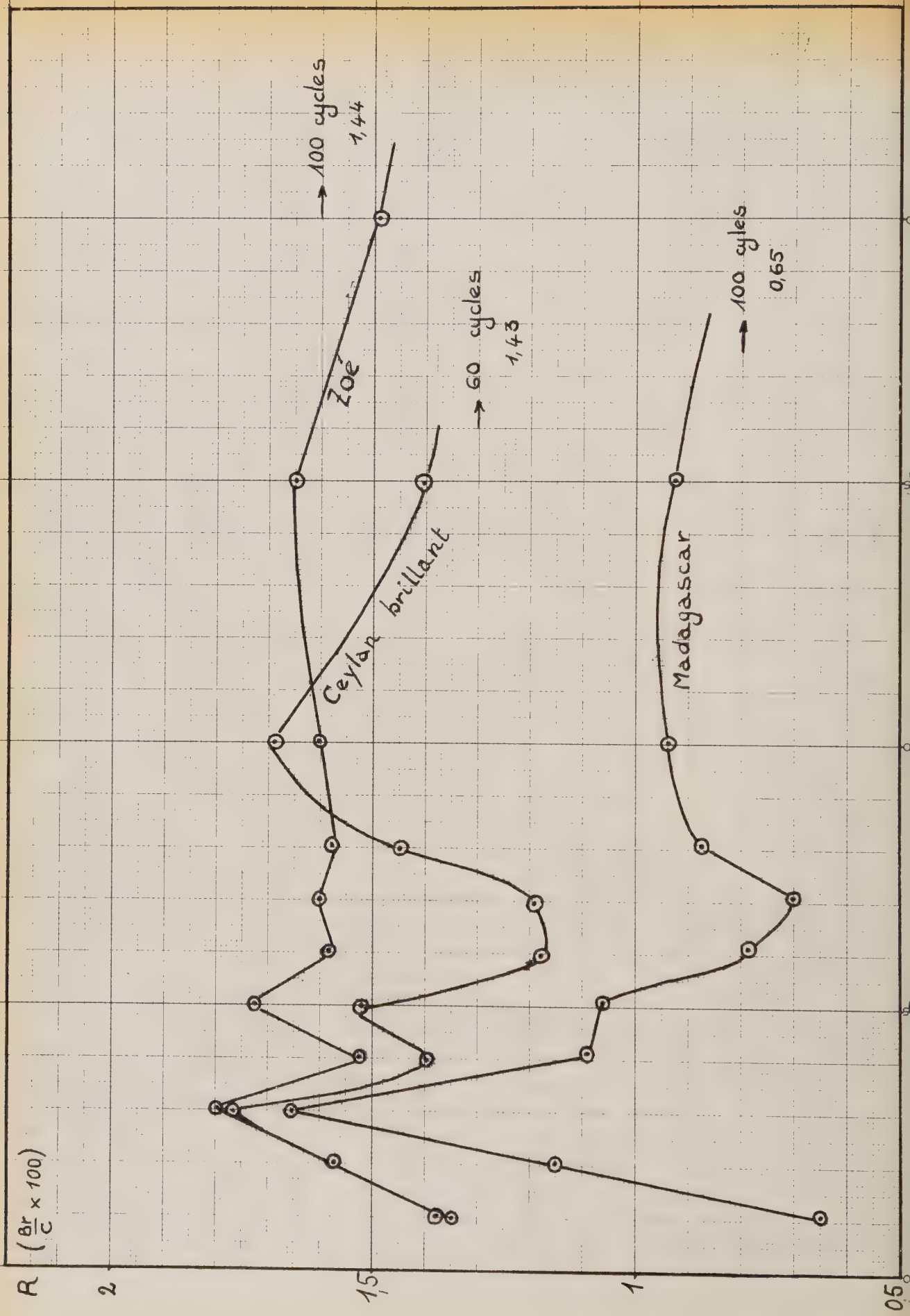
Essai d'obtention de composés résiduels riches

1) But et principe.

Nous avons vu dans la première partie (Chapitre II) dans quelles conditions les composés lamellaires du graphite abandonnaient la majeure partie de leur brome pour devenir des composés résiduels, généralement stables à l'air et titrant 0,5 à 1,5 atomes de brome pour 100 atomes de carbone.

Cette faible teneur rend très difficile une étude radio-cristallographique de leur structure : on obtient en effet un cliché analogue à celui du graphite. Il nous a donc semblé légitime d'essayer d'obtenir des composés résiduels stables à l'air, contenant une plus grande quantité de brome.

La voie que nous avons suivie nous a été suggérée par le fait suivant : lors de nos essais de reproductibilité sur les cycles de bromation (1ère partie, Chapitre I) nous avons constaté qu'à chaque nouveau parcours le palier inférieur avait tendance à s'élever légèrement. Aussi avons-nous pensé que si l'on effectuait un grand nombre de cycles de bromation-débromation on pourrait peut-être obtenir des composés résiduels de plus en plus riches.



2) Appareillage et description du procédé employé

L'appareil utilisé est très simple. C'est une ampoule de verre pyrex, composée d'un réservoir R contenant une

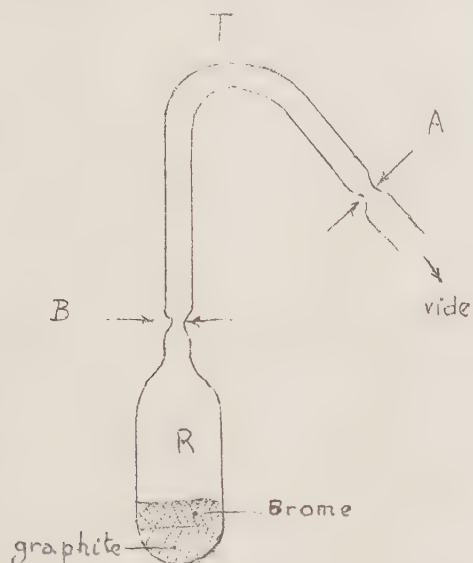


Fig.13

quantité connue de graphite et surmonté d'un tube recourbé T comme l'indique la figure. On ajoute du brome liquide en excès et on laisse reposer 24 heures de façon à ce que les gaz occlus soient totalement chassés du graphite. On fait ensuite le vide à la trompe à eau et on scelle en A.

Un cycle complet est obtenu de la manière suivante : on chauffe R à 90° environ et

le brome distille dans T, c'est la phase de débromation ; il suffit ensuite de renverser l'ampoule pour que le brome retombe sur le graphite : c'est la bromation.

Quand on a fait le nombre de cycles voulu on débrome durant 24 heures et on scelle en B. Il suffit de peser le produit pour avoir le poids de brome fixé.

3) Résultats

Les mesures ont été faites sur les graphites naturels de Madagascar et de Ceylan brillant et sur le graphite artificiel de Zoé, les courbes N°XI ci-jointes donnant le taux résiduel de brome en fonction du nombre de cycles.

Remarque

On constate qu'à partir du 25ème ou 30ème cycle il y a un très fort gonflement du graphite qui se produirait déjà au 1er cycle si on chauffait assez vite ; le volume apparent peut doubler ou tripler. A partir de ce moment, et pour le graphite de Ceylan le brome semble être absorbé plus difficilement tandis que pour les graphites de Zoé et Madagascar la fixation du brome semble se faire plus rapidement au fur et à mesure que le nombre de cycles croît.

4) Conclusion

Après avoir obtenu la plus grande valeur de R pour 3 cycles, les courbes présentent une suite de maxima et minima à allure périodique et dont les amplitudes s'amortissent quand le nombre de cycles croît jusqu'à une valeur limite proche de la valeur initiale. Le diagramme relatif au graphite de Zoé paraît être le plus régulier, la suite des extrema pouvant être enveloppée par deux courbes d'allure hyperbolique.

D'une façon générale, le but recherché ne semble pas atteint. La plus grande augmentation de R n'est pas suffisamment importante pour que l'exploitation des rayons X devienne intéressante.

Cependant, ces essais n'ont pas été inutiles car ils ont permis de montrer, d'une part, qu'au fond les composés résiduels paraissent se comporter comme n'importe quel complexe lamellaire qui n'acquiert sa composition définitive qu'au bout d'un certain nombre de cycles (x) et, d'autre part, qu'il ne faut pas attacher trop d'importance au nombre de cycles effectués, les modifications étant peu sensibles.

(x) Voir à ce sujet les essais de reproductibilité 1ère partie, Chapitre II

CHAPITRE II

Essais de débromation des composés résiduels

Les composés résiduels sont dans l'ensemble stables à l'air. A 350° sous vide ils perdent une partie de leur brome. C'est pour des températures beaucoup plus élevées que l'on peut espérer parvenir à extraire la totalité de l'halogène. Dans ce qui suit nous avons fixé les conditions et les conséquences de la débromation en chauffant quelques composés résiduels, à différentes températures, au four à induction.

1) Débromation à haute température

a) Sous la pression atmosphérique, et à l'abri de l'air

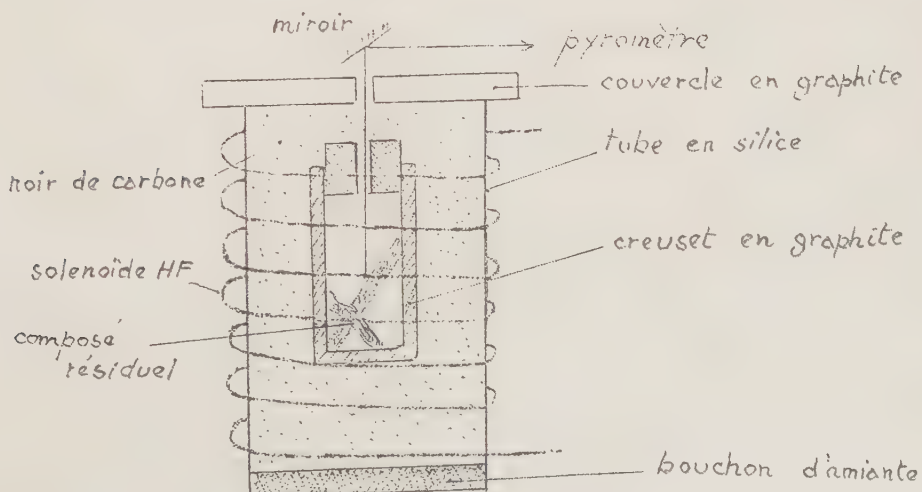


Fig.14

Nous avons utilisé ce dispositif où le composé résiduel est contenu dans un creuset en graphite dont le couvercle est muni d'une petite ouverture en son milieu. Ce creuset est placé dans un cylindre en silice opaque fermé à sa base par un bouchon d'amiante, et complètement immergé dans du noir de carbone servant de calorifuge. L'ensemble est fermé avec un deuxième couvercle dont l'ouverture coaxiale à celle du couvercle du creuset, permet de viser le composé résiduel au pyromètre optique par l'intermédiaire d'un miroir.

Cette méthode ne nous a pas permis de recueillir les produits distillant. Cependant, elle nous montre que l'on peut débromer presque quantitativement les composés résiduels par simple chauffage comme l'indique le tableau ci-après.

Graphite initial	Taux de Brome	Température maxi. de chauffage	Durée de chauffe à la tempér. maximum	Perte de Poids	Aspect Physique après chauffage
10775 Z	8,2 %	2000°C	5-10 min.	7,7 %	fortement dilaté
3247-3	8,6 %	2000°C	5-10 min.	8,55%	Pas altéré
8188 X	8,8 %	2500°C	1-2 minutes	8,6 %	dilaté

Tableau 29

Les échantillons utilisés ont tous été plus ou moins fortement altérés par ce traitement : ils ont perdu leur résistance mécanique.

b) Sous vide :

Comme l'indique la figure l'opération s'effectue dans un tube de quartz transparent où le composé résiduel à étudier est placé dans un creuset en graphite suspendu

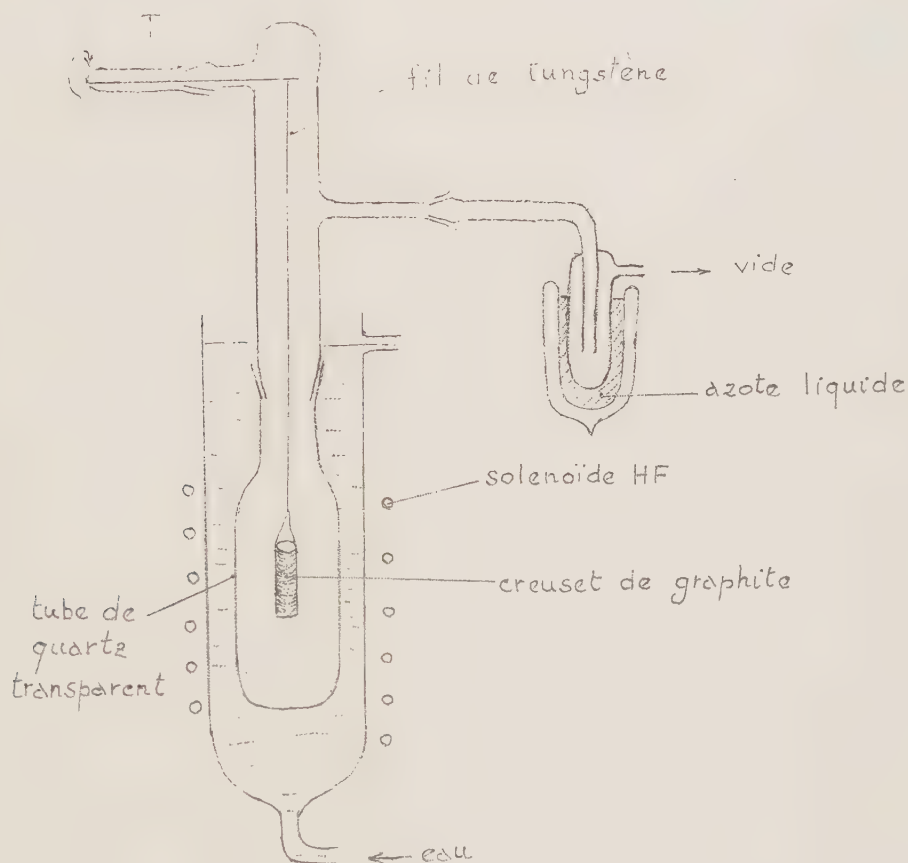


Fig.15

à un fil de tungstène. Grâce au treuil T on peut déplacer le creuset à l'intérieur du solénoïde du four, lui permettant ainsi de parcourir en entier la zone la plus chaude. L'enceinte de quartz est refroidie par une jaquette d'eau. Les produits distillables sont condensés dans un absorbeur plongé dans de l'azote liquide.

Nous avons chauffé progressivement jusqu'à 2000°C. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Graphite Initial	Taux de brome	Perte de poids	Aspect physique après chauffage
CD 8I95 Z	8,6 %	6,7 %	Les échantillons se dilatent fortement au début du chauffage jusque vers 1000° puis ils reviennent à leur longueur initiale. Même aspect qu'avant chauffage.
OP 454 Z	8,05 %	7,55 %	

Tableau 30

Le dosage du brome condensé nous en a donné une quantité inférieure à la perte de poids du composé. Nous avons pensé que le brome n'est pas le seul produit distillable du composé résiduel et ceci d'autant plus qu'une odeur de produit organique était nettement perceptible. Nous nous sommes alors proposés de mettre en évidence la formation d'un tel produit à partir des seuls composés résiduels en supprimant le creuset et les rodages graissés seules sources d'impuretés d'origine organique. Ce qui nous a conduits à un mode de débromation à température moins élevée.

2) Débromation à température moyenne

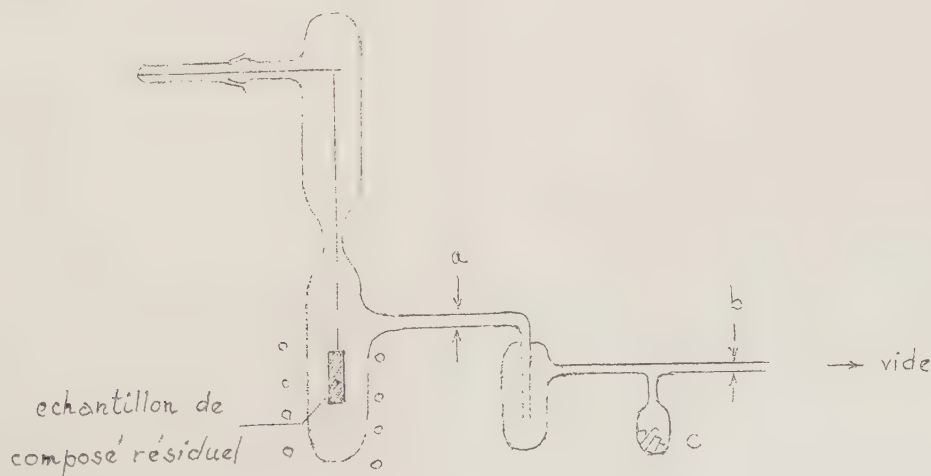


Fig.16

L'appareillage décrit ici ne diffère donc du précédent que par l'absence de rodages et de creuset mais aussi par la présence d'une ampoule c contenant une masse connue d'un graphite vierge et intercalé entre l'absorbeur et la pompe à vide.

Nous avons chauffé lentement jusqu'à 1050°C (température maximum atteinte en chauffant sans creuset et sans calorifuge). Puis nous avons laissé refroidir et encore réchauffé jusqu'à 1050°. Nous avons répété ce mode opératoire plusieurs fois, après quoi nous avons scellé en a et b. L'absorbeur remis à la température ambiante, le graphite de c fixe le brome condensé. Il resta alors effectivement dans l'absorbeur une goutte d'un liquide incolore à odeur douce, très soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'éther.

Cet essai effectué sur le composé résiduel du graphite CD 8I88 Y titrant 8,93 % de brome, nous a donné une perte de poids par chauffage de 4,95 % dont 4,85 % de brome condensé.

Remarque

Nous avons pu mettre en évidence que la formation de ce résidu organique était bien tributaire du brome en chauffant dans les mêmes conditions que précédemment un échantillon de graphite pur, puis le composé résiduel formé à partir de ce même échantillon chauffé. Dans le premier cas nous n'avons pu obtenir qu'un produit gazeux condensable dans l'azote liquide (hydrocarbures occlus) tandis que dans le second on a toujours recueilli un résidu organique liquide (✕)

(✕) Le recueil de ce résidu en milieu de solvant a rendu pratiquement impossible son analyse.

3) Influence de la conduite de chauffage - Comportement au brome d'un composé au préalable débromé

Nous avons traité un échantillon de graphite CD 6194 dans l'appareil déjà décrit au paragraphe 1b) ci-dessus. L'échauffement jusqu'à 1350° environ est produit brutalement ; on maintient l'échantillon 1 heure à cette température, puis on le laisse revenir à la température ambiante. Cette opération est répétée plusieurs fois. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

% de brome du composé avant chauffage	Température du Traitement	Conduite de la débromation	% de brome après débromation
6,8 %	1300°	1 fois 1 heure	5,17 %
5,17 %	1350°-1400°	2 fois 1 heure	1,5 %
1,5 %	1300°-1350°	3 fois 1 heure	1,03 %

Tableau 31

Les produits à 1,5 % et 1,03 % obtenus sont soumis alors à une bromation et nous formons pour chacun d'eux le composé saturé et le composé résiduel aux conditions fixées dans la première partie (Chapitre II). Les résultats obtenus sont les suivants :

% de brome du produit de départ	B	R
1,5 %	10,9	1,01
1,03 %	11,6	1,05

Tableau 32

Nous constatons ainsi, d'une part, que plus le traitement a été long et brutal mieux le composé résiduel est débromé.

Si on note, d'autre part, que le graphite CD 6194 fixe normalement à saturation 10,8 atomes de brome pour 100 carbones, on s'aperçoit que plus la débromation a été énergique plus le titre en brome B, lors d'une nouvelle bromation, est élevé. Il semblerait alors que la débromation brutale produise une réorganisation des feuilletts du graphite.

4) Etude comparée de la débromation de quelques composés résiduels

Tous les composés étudiés sont soumis au même traitement à savoir que nous les chauffons rapidement à 1700°, cette température étant maintenue pendant 1 heure, puis nous laissons refroidir jusqu'à la température ambiante. Cette suite de variations thermiques est répétée 4 fois dans le même appareillage que précédemment, toutefois le creuset est muni d'un couvercle en graphite percé de deux trous, et une ampoule à graphite est placée entre l'absorbeur et le groupe à vide comme en 2).

Dans le tableau suivant, outre les taux de brome après débromation, nous avons fait figurer les quantités de résidus organiques formés et l'altération évaluées qualitativement, et la dilatation longitudinale.

graphites	% de brome avant débromation	% de brome après débromation	Résidus organiques	Altération	Dilatation longitudinale %
10 209 X	8,29	0,82	Très peu	nulle	1,85
10 209 Y	8,33	0,30	peu	nulle	1,67
10 209 Z	8,4	0,38	Relative. ^t beaucoup	nulle	0,84
8I93 X	7,42	1,02	Très peu	importante (courbure & craquelures)	13
8I93 Z	7,42	0,38	Relativ. ^t beaucoup	Très import. (pulvérisation)	-

Tableau 33

Nous pouvons faire plusieurs constatations :

a - Les composés résiduels se débroment plus ou moins facilement. Pour un même graphite la débromation est différente suivant les 3 directions OX, OY, OZ, la direction de filage OZ semblant s'y prêter le mieux. Ceci pourrait se justifier par le fait que les cristallites ont subi grâce au filage une meilleure orientation suivant OZ, comme le montrent d'ailleurs des mesures de susceptibilité magnétique.

b - L'effet d'altération et de dilatation est lié à la nature du graphite. Il faut sans doute en chercher la raison dans l'homogénéité des échantillons.

5) C o n c l u s i o n

Les "complexes" résiduels ont pu être à peu près totalement débromés par chauffage à 2500 ° environ ou par variations brutales de température de l'ambiante à 1700 ° C environ sous vide. Les échantillons ont perdu leur cohésion et certains sont fortement dilatés. Une débromation moins complète a été obtenue vers 2000° dans le vide. Le départ de brome dans ces essais a été plus progressif, les échantillons sont beaucoup moins altérés.

Il semble que les produits de la débromation sont essentiellement constitués de brome (98% en général) le reste étant des produits organiques non analysés. Cette constatation nous permet de compléter nos conceptions sur la structure des composés résiduels. Nous pensons, en effet, que ceux-ci possèdent la structure lamellaire normale mais que le brome ainsi inséré, emprisonné au centre des cristallites, n'aurait la possibilité de sortir qu'à haute température en soulevant le bord des feuillets rabattus après départ du brome lamellaire normal.

Une petite partie de brome serait en outre fixée chimiquement aux défauts du réseau et sur les bords des cristallites. (Cf. 1ère partie Chapitre II)

Son départ ne serait obtenu que sous forme de composés covalents dont nous avons recueilli des traces.

CHAPITRE III

Bromation ménagée d'un graphite vierge

Cette étude a été entreprise dans le but de préparer des composés d'insertion à très faible taux de brome et voir ce qu'il en résultait du point de vue expansion. Comme on le verra plus loin, elle ne nous a pas apporté sur ce point les résultats qu'on pouvait attendre, mais elle nous a fourni surtout des renseignements intéressants concernant la bromation ménagée du graphite vierge.

1) Principe et appareillage

La bromation s'opère par la méthode classique à cela près qu'au lieu d'utiliser un graphite saturé au préalable de brome, nous partons d'un échantillon pur, chauffé et que nous refroidissons de manière à ce que le brome s'y fixe progressivement. Nous avons dû mettre au point un dispositif à poussoir pour la mesure des allongements, car celui à suspension utilisé habituellement (Cf. 2ème partie, Chapitre I) offrait une précision insuffisante. L'ampoule se présente alors comme suit : (Fig.17) elle est constituée d'un tube de verre pyrex calibré, comportant un renflement sphérique auquel est soudé intérieurement le réservoir à brome (capillaire calibré). Celui-ci se prolonge à l'intérieur de l'ampoule par un tube percé de deux petits trous.

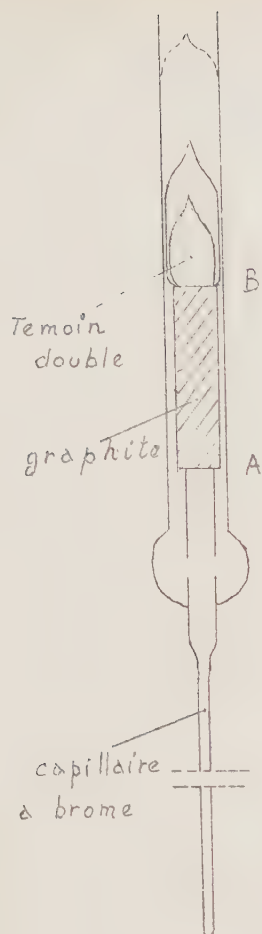


Fig.17

Les mesures d'allongement de l'éprouvette de graphite reposant en A, sont effectuées en visant au cathétomètre (sensibilité : 1/100 mm) par rapport à un repère fixe, les sommets d'un témoin double constitué par 2 tubes coaxiaux et reposant en B. Ce dispositif a été contrôlé et jugé satisfaisant après étude de la dilatation thermique d'une tige de cuivre.

2) Mise en oeuvre

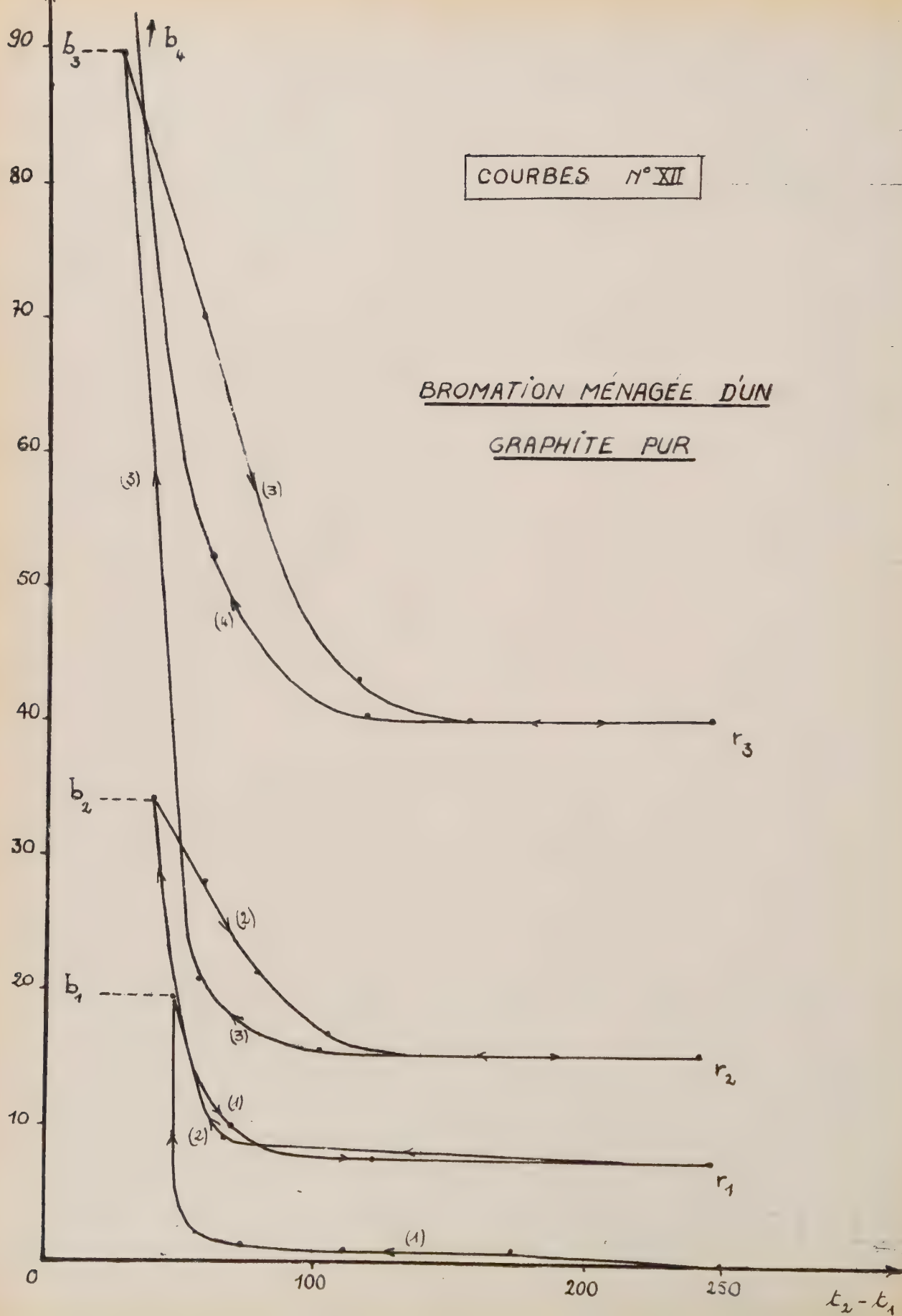
L'ampoule est scellée sous le vide de la pompe à diffusion de mercure, tandis que le réservoir à brome plonge dans de l'azote liquide et que le graphite (graphite artificiel CX du C.T.A.) est chauffé à 250°C par un four électrique réglé.

On thermostatise ensuite le réservoir à brome par un courant d'eau à $t_1 = 13^\circ$. La bromation de l'éprouvette de graphite vierge est alors réalisée ainsi : la température du four est abaissée progressivement de 250° à 60°, puis portée à nouveau à 250°. La même conduite en températures est répétée plusieurs fois, mais à chaque cycle de bromation ainsi obtenu la température t_2 minimum atteinte est de plus en plus réduite afin que la fixation du brome sur le graphite soit de plus en plus importante.

3) Résultats

Au point de vue dilatation, nous n'avons obtenu aucune courbe caractéristique de l'allongement en fonction du taux de brome. Les points représentatifs se

$\frac{Br}{C} \cdot 10^4$



rassemblent anarchiquement dans des zones assez bien délimitées.

En ce qui concerne les différents cycles de bromation (x) ils sont représentés par les courbes N°XII ci-jointes. L'ordre et le sens des parcours sont indiqués par des numéros et des flèches.

On constate que :

- le composé résiduel normal, titrant R, ne^{se} forme pas instantanément quand on met en présence le graphite chauffé à 200-250° et le brome.

- une infime quantité de brome (0,06 %) se fixe déjà pour des valeurs de t_2 inférieures à 200°, mais la sorption ne devient appréciable que vers 60°.

- les cycles effectués ne se referment pas. Les différents paliers inférieurs correspondant aux composés résiduels de taux $r_1, r_2, r_3 \dots$ s'élèvent au fur et à mesure que le graphite admet plus de brome. Autrement dit, il y a variation corrélative des taux maxima de brome $b_1, b_2, b_3 \dots$ obtenus à chaque parcours et des taux minima r_1, r_2, r_3 correspondants. Il semblerait que l'on puisse écrire :

$$\frac{b_1}{r_1} = \frac{b_2}{r_2} = \frac{b_3}{r_3}$$

Il apparaîtrait donc une proportionnalité entre les taux des composés résiduels et les quantités maxima de brome admises par les composés lamellaires successivement formés.

Mais rapidement, (à partir de $r = 0,4 \frac{\text{Br}}{\text{C}} \times 100$ environ) b varie beaucoup plus fortement en fonction de r et la fonction représentative devient de type exponentiel.

Ces résultats s'accordent assez bien avec l'étude de HENNIG (7) sur les composés résiduels.

(x) Les taux de brome ont été déterminés compte tenu des corrections relatives aux variations de masse de brome gazeux dans la zone de l'ampoule soumise à la température t_2 variable.

Remarque:

La vitesse de fixation du brome gazeux par le graphite vierge est extrêmement faible. (Au cours du 1er cycle le temps pour parvenir à l'équilibre pouvait atteindre 10 à 15 jours). Elle croît cependant peu à peu au fur et à mesure que r augmente. D'ailleurs JUZA (15) attribue aussi la plus ou moins grande vitesse de bromation à l'existence ou non de brome résiduel dans le graphite.

Conclusion

La bromation ménagée du graphite montre l'existence de composés résiduels intermédiaires entre le composé limite normal titrant R et le graphite pur. Leur composition est dépendante de celle des composés lamellaires à partir desquels ils ont été formés.

La dilatation des graphites pour de faibles taux de brome ne semble suivre aucune loi caractéristique

CONCLUSION GENERALE

L'étude des cycles isobares de bromation des graphites nous a permis de définir des paramètres conduisant à l'établissement d'une hiérarchie de perfection pour des échantillons de même type.

Recherchant la signification exacte de cette classification vis-à-vis de l'état de graphitisation, nous avons apporté des précisions sur les conditions qui gouvernent l'insertion du brome dans le graphite. Ainsi, il semble que, dans ce phénomène, la disposition réciproque des feuillets carbonés et leur faculté de s'ordonner par glissement jouent un rôle plus important que leur perfection intrinsèque.

L'expansion du graphite par insertion de brome est un phénomène remarquable par son ampleur pour un matériau aussi rigide que le graphite.

Les études de dilatation vraie et de dilatation apparente que nous avons effectuées apportent sur ce phénomène des données scientifiques et technologiques nouvelles.

Quant aux composés irréversibles, encore assez mal connus, nous avons pu apporter quelques précisions sur leur nature.

Nous pensons que cette étude contribuera, modestement sans doute, à une meilleure compréhension de la bromation des graphites. Elle représente un exemple de recherche appliquée systématique et nous souhaitons que malgré le caractère parfois technologique que cela lui confère elle puisse compléter les travaux fondamentaux réalisés jusqu'à présent.



B I B L I O G R A P H I E

- (1) J. MAIRE C.R.(1951) 232, 61
- (2) N. PLATZER C.R. (1957) 245, 1925
- (3) J. MAIRE et J. MERING Proceedings of the third conference
on Carbon Buffalo (1957) p. 337
- (4) A. HEROLD Bull. Soc. Chim. (1955) 999
- (5) M. GOLDSMITH J. Chem.Phys. (1950) 18, 523
- (6) F.R.M. DONNEL, R.C. PINK, et A.R. UBBELHODE J. Chem.Soc.
(1951) 191
- (7) G. HENNIG J. Chem.Phys. (1952) 20, 1438
- (8) B.E. WARREN J. Chem.Phys. (1934) 2, 551
- (9) I. BISCOE et B.E. WARREN J. Appl.Phys. (1942) 13, 364
- (10) B.E. WARREN Proceedings of the second conference on
Carbon Buffalo (1955) p.49
- (11) R.E. FRANKLIN Acta Cryst. (1950) 8, 107
- (12) R.E. FRANKLIN Acta Cryst. (1951) 4, 253
- (13) J. MAIRE et J. MERING J. Chem. Phys. (1960) 57, N°111 803
- (14) J. MAIRE et J. MERING "Industrial Carbon and Graphite"
Edition : Society of Chemical Industry Londres 1957
p. 204
- (15) R. JUZA, P. JONCK et A. SCHMECKENBECHER Z. Anorg. Chem.
(1957) 292, 34
- (16) G. HENNIG J. Chem. Phys. (1952) 20, 1443
- (17) J. HOOLEY Can.J.Chem. (1959) 37, 899
- (18) A. SCHLEEDE et M. WELLMANN Z. Phys.Chem (1932), B, 18,1
- (19) W. RUDORFF Z. Anorg. Chem. (1954), 277, 156
- (20) L. HACKSPILL Helv.Chem.Acta (1928), 11, 1010
- (21) A. BOEHM et U. HOFFMANN Z. Anorg. Chem.(1955) 278, 58
- (22) R. DIEBOLD Thèse Nancy (1961)
- (23) R. DIEBOLD et A. HEROLD C.R. (1961) 252, 1323
- (24) Ph. ARRAGON et R.M. BERTHIER "Caractérisation mécanique du
graphite artificiel" C.E.A. Département de
Physico-Chimie (1957)
- (25) W. RUDORFF Z. Anorg. Chem. (1940) 245, 383



TABLE DES MATIERES

Pages

- Avant-Propos

- Introduction

PREMIERE PARTIE

<u>Chapitre I</u> - Généralités sur les échantillons de graphite étudiés	4
Provenance - Préparation	
Données radiocristallographiques	
<u>Chapitre II</u> -Bromation de divers échantillons de graphite	10
Généralités - Appareillage - Reproductibilité des cycles.	
<u>Chapitre III</u> -Analyse détaillée des cycles	20
Classification des graphites par perfection croissante.	
<u>Chapitre IV</u> -Influences de la température t_1	27
et de la granulométrie sur les cycles isobares de bromation	
<u>Chapitre V</u> - Etude de la bromation des	36
constituants des graphites artificiels.	
<u>Chapitre VI</u> -Etude de la bromation isobare de.....	40
graphites traités au potassium	
<u>Chapitre VII</u> - Comparaison avec les données des.....	45
rayons X - Bromation de graphite contenant KBr	
Conclusion	56

DEUXIEME PARTIE Expansion des graphites sous l'action du brome

<u>Chapitre I</u> - Dilatation apparente des graphites ...	59
sous l'action du brome.	
<u>Chapitre II</u> - Dilatation vraie des graphites sous...	70
l'action du brome.	
<u>Conclusion</u>	82



TROISIEME PARTIE Etudes annexes sur les composés
irréversibles graphite-brome.

<u>Chapitre I</u> - Essai d'obtention de composés	85
résiduels riches.	
<u>Chapitre II</u> - Essais de débromation des composés..	88
résiduels	
<u>Chapitre III</u> - Bromation ménagée d'un graphite	97
vierge	
<u>Conclusion</u>	100
<u>Conclusion Générale</u>	101

Bibliographie



Vu et Approuvé

Nancy le 5 Juillet 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences ,

M. ROUBAULT

Vu et Permis d'imprimer

Nancy le 8 Juillet 1963

Le Recteur, Président du Conseil

de l'Université ,

P. LABS

